This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

KATHERINE & ROBERT LOESER THEIR BOOK

LANE
MEDICAL LIBRARY
SEAL OF THE LELAND STANFORD JUNIOR UNIVERSITY
1885

Gift of
R. M. Loeser.

R. M. Lovett

May 1898

No............
R.M.LOESER
Date.... ....

35494.

NATURWISSENSCHAFTLICHE LEHRBÜCHER ★

FE

CHEMISCHE

PRÄPARATENKUNDE

VON

DR. ADOLF BENDER UND DR. HUGO ERDMANN
Chemiker in Berlin. Privatdocent in Halle a/S.

ZWEI BÄNDE.

BAND II:

ANLEITUNG ZUR DARSTELLUNG ORGANISCHER PRÄPARATE

VON

DR. HUGO ERDMANN.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1894.

K

ANLEITUNG

ZUR DARSTELLUNG

ORGANISCHER CHEMISCHER PRÄPARATE.

HANDBUCH DER LABORATORIUMSTECHNIK,

ENTHALTEND:

BESCHREIBUNG DER DARSTELLUNGSMETHODEN ORGANISCHER PRÄPARATE NEBST ANGABE IHRER EIGENSCHAFTEN UND PRÜFUNG.

VON

DR. HUGO ERDMANN.

Mit 41 in den Text gedruckten Abbildungen.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1894.

LANE LIBRARY

Uebersetzungsrecht vorbehalten.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

LANE LIBRARY

B45
V.2
1894

Vorwort.

Der vorliegende organische Theil der chemischen Präparatenkunde musste in mancher Hinsicht von dem anorganischen Theil abweichend gestaltet werden. Die Processe der organischen Chemie mit ihren zahlreichen Nebenreactionen sind viel schwieriger quantitativ zu verfolgen als die anorganischen Vorgänge; daher sind die Publicationen in dieser Beziehung oft sehr lückenhaft. Häufig fehlen selbst hinsichtlich des Hauptproduktes bestimmte Angaben über die erzielten Ausbeuten; in anderen Fällen hat sich der Autor bezüglich des quantitativen Verlaufes der Reaction einer entschieden zu optimistischen Auffassung hingegeben und sich dadurch über die Mängel seiner Methode hinweggetäuscht.

So war hier eine kritische Sichtung der vorhandenen Vorschriften auf experimenteller Grundlage doppelt nothwendig.

Der Verfasser des organischen Theils hat es sich daher zur Aufgabe gemacht, die sämmtlichen Darstellungsmethoden, die hier Aufnahme gefunden haben, selbst durchzuarbeiten. Von wenigen Ausnahmen abgesehen war es ihm möglich diesen Plan im Laufe der letzten Jahre durchzuführen, und als Frucht dieser Studien haben sich fast bei jedem einzelnen Präparat Abänderungen des Darstellungsverfahrens ergeben, welche die Operationen vereinfachen oder die Ausbeute erhöhen. Wo es angemessen erschien ist den Vorschriften eine kritische Bemerkung in kleinerem Druck vorangeschickt worden.

Besondere Sorgfalt wurde auf die Prüfung der fertigen Präparate verwandt; zur Feststellung der Reinheit dürften die unter dieser Rubrik angegebenen Kriterien genügen. Auch Verfahren zur Gehaltsbestimmung sind soweit es möglich war mitgetheilt; in

41766

vielen Fällen mangelt es freilich der organischen Specialanalyse noch an einfachen und zuverlässigen Methoden.

Bei der Anordnung der Präparate wurden die stickstoffhaltigen[1] und die schwefelhaltigen Körper als charakteristisch abgesondert, die halogenhaltigen dagegen mit den Kohlenwasserstoffen und ihren Sauerstoffderivaten zusammen behandelt. Innerhalb der einzelnen Gruppen habe ich auf eine Scheidung der Fettkörper von den aromatischen Körpern, dieser von den Terpenen verzichtet und alle Präparate nur nach steigendem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt geordnet.

Die Beschlüsse des Genfer Congresses von 1892 zur Reform der Nomenclatur sind eingehend berücksichtigt.

Der Schwerpunkt des Buches liegt in der Sammlung erprobter, genauer Einzelvorschriften. Ich durfte es unterlassen, mich daneben noch über die allgemeinen Methoden zur Darstellung von Kohlenstoffverbindungen zu verbreiten, denn die Werke von Lassar-Cohn sowie von Elbs behandeln vorwiegend Derartiges; auch enthält der sehr ausführliche allgemeine Theil des ersten Bandes dieser Präparatenkunde (S. 6—87) bereits Vieles, was für organische Arbeiten ebenfalls von Nutzen ist.

Dagegen erschien es wünschenswerth ein Kapitel über die Einrichtung eines Laboratoriums für organische Präparate vorauszuschicken, da immer noch sehr viele Organiker in speciell für Analytiker eingerichteten Räumen arbeiten. Die in diesem Abschnitt beschriebenen Apparate sind alle praktisch erprobt; ein grosser Theil von ihnen ist bisher noch nicht veröffentlicht.

Den Herren J. Bredt in Bonn, L. Claisen in Aachen, Th. Curtius in Kiel, C. Häussermann in Stuttgart, L. Henry in Louvain, W. Markownikoff in St. Petersburg, J. Tollens in Göttingen, L. Wolff in Jena bin ich für Privatmittheilungen, durch die sie mein Buch gefördert haben, zu lebhaftem Dank verpflichtet.

Halle a. S., 5. August 1894.

H. Erdmann.

[1] Einige kohlenstofffreie Substanzen mit Stickstoffbindung, welche eine pedantische Klassification in das Gebiet der anorganischen Chemie verweisen könnte, wurden hier mit abgehandelt, da sie ihrer Bildungsweise und ihrem Verhalten nach zu den organischen Verbindungen gezählt werden müssen.

Inhalt.

A. Allgemeines über Einrichtung eines Laboratoriums für organische Präparate.

	Seite
1. Die Reagentien	1
2. Die Verwendung des Leuchtgases zu Heizzwecken	3
3. Die Benutzung gespannten Dampfes im Laboratorium	6
4. Die Wasserleitung als Kühlmittel und als Energiequelle	11
5. Ueber die bei organisch-präparativen Arbeiten zu benutzenden Gefässe	16
6. Ueber Extraction	19
7. Entwickelung, Wägung und Absorption von Gasen	22

B. Kohlenwasserstoffe und ihre Halogenderivate.

	Seite
Methan, CH_4	25
Chlormethyl, CH_3Cl	27
Brommethyl, CH_3Br	27
Methylenbromid, CH_2Br_2	28
Bromoform, $CHBr_3$	29
Tetrabromkohlenstoff, CBr_4	30
Methylenjodid, CH_2J_2	31
Tetrajodkohlenstoff, CJ_4	32
Acetylen, C_2H_2	34
Aethan, C_2H_6	35
Chloräthyl, C_2H_5Cl	35
Bromäthyl, C_2H_5Br	37
Aethylenbromid, $C_2H_4Br_2$	38
Jodäthyl, C_2H_5J	39
Aethylenjodid, $C_2H_4J_2$	40
Perjodäthylen, C_2J_4	41
Trimethylen, C_3H_6	42
Propan, C_3H_8	43
Bromallyl, C_3H_5Br	44
Trimethylenbromid, $C_3H_6Br_2$	45
Tribromhydrin, $C_3H_5Br_3$	46
Jodallyl, C_3H_5J	47
Normalpropyljodid, C_3H_7J	49
Isobutylen, C_4H_8	49
Tertiäres Amylen, C_5H_{10}	50
Dipropargyl, C_6H_6	51
Diallyl, C_6H_{10}	53
Tetramethyläthylen, C_6H_{12}	54
Chlorbenzol, C_6H_5Cl	54
Perchlorbenzol, C_6Cl_6	57
Brombenzol, C_6H_5Br	58
Ortho-Dibrombenzol, $C_6H_4Br_2$	60
Para-Dibrombenzol, $C_6H_4Br_2$	60
Perbrombenzol, C_6Br_6	61
Diallyltetrabromid, $C_6H_{10}Br_4$	62
Tetramethyläthylenbromid, $C_6H_{12}Br_2$	63
Jodbenzol, C_6H_5J	64
Phenyljodidchlorid, $C_6H_5JCl_2$	66
Toluol, reines, C_7H_8	66
Parafluortoluol, C_7H_7F	68
Orthochlortoluol, C_7H_7Cl	69
Metachlortoluol, C_7H_7Cl	71
Parachlortoluol, C_7H_7Cl	72
2-4-Dichlortoluol, $C_7H_6Cl_2$	73
3-4-Dichlortoluol, $C_7H_6Cl_2$	75
Orthochlorbenzalchlorid, $C_7H_5Cl_3$	76
Parachlorbenzalchlorid, $C_7H_5Cl_3$	77
Mesitylen, C_9H_{12}	78
Dihydronaphtalin, $C_{10}H_{14}$	79
Dipenten, $C_{10}H_{16}$	80
Camphen, $C_{10}H_{16}$	81
α-Chlornaphtalin, $C_{10}H_7Cl$	82
Amphidichlornaphtalin, $C_{10}H_6Cl_2$	83
Bornylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$	85
Diphenyl, $C_{12}H_{10}$	86
Triisobutylen, $C_{12}H_{24}$	88
Triphenylmethan, $C_{19}H_{16}$	89

C. Gruppe der Alkohole und Phenole.

Seite

I. Einfache Alkohole und Phenole.

Methylalkohol (chemisch rein), CH_4O 91
Reiner wasserfreier Alkohol, C_2H_6O 92
Aethylenchlorhydrin, C_2H_5OCl . 94
Allylalkohol, C_3H_6O 94
Symmetrisches Dichlorhydrin, $C_3H_6Cl_2O$ 96
Dibrompropylalkohol, $C_3H_6Br_2O$ 97
Tertiärer Butylalkohol, $C_4H_{10}O$. 99
Parakresol, C_7H_8O 100
Geraniol, $C_{10}H_{18}O$ 102
Terpineol, $C_{10}H_{18}O$ 102
Borneol, $C_{10}H_{18}O$ 103
Tetrahydronaphtylphenol, $C_{16}H_{16}O$ 105

II. Polyalkohole und Polyphenole.

Aethylenglycol, $C_2H_6O_2$ . . . 106
Penta-Erythrit, $C_5H_{12}O_4$ . . . 107
Hydrochinon, $C_6H_6O_2$ 109
Dihydroresorcin, $C_6H_8O_2$ . . . 110
Pinacon, $C_6H_{14}O_2$ 112
Toluhydrochinon, $C_7H_8O_2$ . . . 113
1-8-Dioxynaphtalin, $C_{10}H_8O_2$ . . 113
Terpinhydrat, $C_{10}H_{22}O_3$ . . . 116
Tetraoxydiphenylmethan, $C_{13}H_{12}O_4$ 117
β-Dioxydinaphtylmethan, $C_{21}H_{16}O_2$ 117

III. Aether.

Methyläther, C_2H_6O 119
Absoluter Aether, $C_4H_{10}O$ . . . 120
Dichloräther, $C_4H_8Cl_2O$ 121

D. Gruppe der Aldehyde und Ketone.

I. Einfache Aldehyde.

Formaldehyd, CH_2O 123
Wasserfreier Acetaldehyd, C_2H_4O 126
Monochloracetaldehyd, C_2H_3ClO 128
Monobromacetaldehyd, C_2H_3BrO 128
Glycolaldehyd, $C_2H_5O_2$ 129
Akroleïn, C_3H_4O 131
Propionaldehyd, C_3H_6O 132
Crotonaldehyd, C_4H_6O 134
Tiglinaldehyd, C_5H_8O 135
Orthochlorbenzaldehyd, C_7H_5ClO 137
Metachlorbenzaldehyd, C_7H_5ClO 139
Parachlorbenzaldehyd, C_7H_5ClO 140
2-4-Dichlorbenzaldehyd, $C_7H_4Cl_2O$ 141
2-5-Dichlorbenzaldehyd, $C_7H_4Cl_2O$ 143
3-4-Dichlorbenzaldehyd, $C_7H_4Cl_2O$ 145
Metatolylaldehyd, C_8H_8O . . . 146
Zimmtaldehyd, C_9H_8O 148
Geranial, $C_{10}H_{16}O$ 149

II. Acetale.

Trioxymethylen, $C_3H_6O_3$ . . . 151
Monochloraldehydalkoholat, $C_4H_9O_2Cl$ 152
Chloracetaldehydhydrat, $C_4H_8Cl_2O_3$ 153
Metaldehyd, $C_6H_{12}O_3$ 154
Glycolacetal, $C_6H_{14}O_3$ 155
Polymerer krystallisirter Chloracetaldehyd, $C_6H_9Cl_3O_3$ . . . 155
Chloracetal, $C_6H_{13}ClO_2$ 157
Dichloracetal, $C_6H_{12}Cl_2O_2$ . . . 159
Bromacetal, $C_6H_{13}BrO_2$ 159
Acetal des Ortho-Chlorbenzaldehyds, $C_{11}H_{11}ClO_4$ 160

III. Einfache Ketone.

Monochloraceton, C_3H_5OCl . . 162
Symmetrisches Dichloraceton, $C_3H_4Cl_2O$ 163
Pentachloraceton, C_3HCl_5O . . 165
Diäthylketon, $C_5H_{10}O$ 166
Benzalaceton, $C_{10}H_{10}O$ 167
3-Aceto-1-naphtol, $C_{12}H_{10}O_2$ . . 168
4-Aceto-1-naphtol, $C_{12}H_{10}O_2$ . . 170
Benzophenon, $C_{13}H_{10}O$ 171
Para-Oxybenzophenon, $C_{13}H_{10}O_2$ 172
Pseudoionon, $C_{13}H_{20}O$ 173
Ionon, $C_{13}H_{20}O$ 174
Benzoïn, $C_{14}H_{12}O_2$ 175

IV. Polyaldehyde, Polyketone, Ketoaldehyde.

Glyoxal, $C_2H_2O_2$ 177
Acetessigaldehyd, $C_4H_6O_2$ . . . 178
Diacetyl, $C_4H_6O_2$ 179
Acetpropionyl, $C_5H_8O_2$ 181
Acetylaceton, $C_5H_8O_2$ 182
Benzoylaceton, $C_{10}H_{10}O_2$ . . . 184
Triacetylbenzol, $C_{12}H_{12}O_3$ . . . 185
Benzil, $C_{14}H_{10}O_2$ 186

V. Ringketone, Chinone.

Adipinketon, C_5H_8O 188
Chinon, $C_6H_4O_2$ 190
Para-Diketohexamethylen, $C_6H_8O_2$ 191
Ketohexamethylen, $C_6H_{10}O$ . . 193
Chloranil, $C_6Cl_4O_2$ 194
Toluchinon, $C_7H_6O_2$ 195
Suberon, $C_7H_{12}O_2$ 196

Seite
Campherphoron, $C_9H_{14}O$ . . . 198
α-Naphtochinon, $C_{10}H_6O_2$ . . . 199
β-Naphtochinon, $C_{10}H_6O_2$ . . . 200
Campherchinon, $C_{10}H_{14}O_2$ . . . 201
Acenaphtenchinon, $C_{12}H_6O_2$ . . 202
m-Oxyanthrachinon, $C_{14}H_8O_3$ . . 204

E. Gruppe der Carbonsäuren und Ester.

I. Monocarbonsäuren.

Ameisensäure, CH_2O_2 206
Essigsäure (wasserfrei), $C_2H_4O_2$. 208
α-β-Dibrompropionsäure, $C_3H_4Br_2O_2$ 210
Brenzschleimsäure, $C_5H_4O_3$ . . 212
Angelicasäure, $C_5H_8O_2$ 213
Tiglinsäure, $C_5H_8O_2$ 214
Hexahydrobenzoësäure, $C_7H_{12}O_2$. 215
Ortho-Chlorbenzoësäure, $C_7H_5O_2Cl$ 217
m-Chlorbenzoësäure, $C_7H_5O_2Cl$. 219
p-Chlorbenzoësäure, $C_7H_5O_2Cl$. 220
Ortho-Brombenzoësäure, $C_7H_5O_2Br$ 221
Phenylisocrotonsäure, $C_{10}H_{10}O_2$. 222
Phenyloxycrotonsäure, $C_{10}H_{10}O_3$. 223
Camphocarbonsäure, $C_{11}H_{16}O_3$. 223
Benzilsäure, $C_{14}H_{12}O_3$ 225
p-Chlor-o-tolylsäure, $C_8H_7O_2Cl$. 226
Behenolsäure, $C_{22}H_{40}O_2$ 227
Erucasäuredibromid, $C_{22}H_{42}Br_2O_2$ 228

II. Polycarbonsäuren.

Wasserfreie Oxalsäure, $C_2H_2O_4$. 229
Reine, krystallisirte Oxalsäure, $C_2O_6H_6$ 230
Malonsäure, $C_3H_4O_4$ 231
Brenzweinsäure, $C_5H_8O_4$ . . . 232
β-Oxyglutarsäure, $C_5H_8O_5$ . . . 233
α-Methylglutarsäure, $C_6H_{10}O_4$. 235
Symmetrische Dimethylglutarsäure, $C_7H_{12}O_4$ 236
Pimelinsäure, $C_7H_{12}O_4$ 238
Korksäure, $C_8H_{14}O_4$ 239
Homophtalsäure, $C_9H_8O_4$ . . . 241
Camphoronsäure, $C_9H_{14}O_6$ . . . 241
Azelaïnsäure, $C_9H_{16}O_4$ 243
Camphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$ . . . 244
Naphtalsäure, $C_{12}H_8O_4$ 246
Dioxydiphenylmethandicarbonsäure, $C_{15}H_{12}O_6$ 247
Aurintricarbonsäure, $C_{22}H_{14}O_9$. 248

III. Ketonsäuren.

Brenztraubensäure, $C_3H_4O_3$ . . 250
Acetondicarbonsäure, $C_5H_6O_5$. 251
Lävulinsäure, $C_5H_8O_3$ 254
Acetondiessigsäure, $C_7H_{10}O_5$ . . 255
β-Benzoylpropionsäure, $C_{10}H_{10}O_3$ 256
β-Benzallävulinsäure, $C_{12}H_{12}O_3$. 258
δ-Benzallävulinsäure, $C_{12}H_{12}O_3$. 260
β-Benzyllävulinsäure, $C_{12}H_{14}O_3$. 262
δ-Benzyllävulinsäure, $C_{12}H_{14}O_3$. 264

IV. Säureanhydride und Chloride.

Chlorkohlenoxyd, CCl_2O . . . 266
Propionylchlorid, C_3H_5OCl . . 268
Maleïnsäureanhydrid, $C_4H_2O_3$. 269
Bernsteinsäureanhydrid, $C_4H_4O_3$ 270
Aethoxalylchlorid, $C_4H_5O_3Cl$ . . 272
Citraconsäureanhydrid, $C_5H_4O_3$. 274
Pyrocinchonsäureanhydrid, $C_6H_6O_3$ 275
Camphersäureanhydrid, $C_{10}H_{14}O_3$ 277
Bromcamphersäureanhydrid, $C_{10}H_{13}BrO_3$ 278
Benzoylhyperoxyd, $C_{14}H_{10}O_4$ . . 280

V. Einfache Carbonsäureester.

Ameisensäureäthylester, $C_3H_6O_2$. 281
Ameisensäureallylester, $C_4H_6O_2$. 283
Methyloxalat, $C_4H_6O_4$ 283
β-Oxyacrylsäureäthylester, $C_5H_8O_3$ 284
Aethyloxalat, $C_6H_{10}O_4$ 285
Dichlorglycolsäurediäthyläther, $C_6H_{10}Cl_2O_3$ 286
Ameisensäurephenylester, $C_7H_6O_2$ 287
Methylacetessigsäureäthylester, $C_7H_{12}O_3$ 288
Malonsäurediäthylester, $C_7H_{12}O_4$ 289
Orthoameisensäureäthylester, $C_7H_{16}O_3$ 290
Benzoësäuremethylester, $C_8H_8O_2$ 291
Dioxobernsteinsäurediäthylester, $C_8H_{10}O_6$ 292
Aethylacetessigsäureäthylester, $C_8H_{14}O_3$ 293
Oxalessigsäurediäthylester, $C_8H_{12}O_5$ 294
Bernsteinsäurediäthylester, $C_8H_{14}O_4$ 295
Benzoësäureäthylester, $C_9H_{10}O_2$. 296
Acetondicarbonsäureäthylester, $C_9H_{14}O_5$ 297
Methylacetondicarbonsäureester, $C_{10}H_{16}O_5$ 299
Zimmtsäureäthylester, $C_{11}H_{12}O_2$. 300
Benzoylessigester, $C_{11}H_{12}O_3$ . . 301
Succinylbernsteinsäurediäthylester, $C_{12}H_{16}O_6$ 302
Phenylcarbonat, $C_{13}H_{10}O_3$ . . . 303
Pentantetracarbonsäureäthylester, $C_{17}H_{28}O_8$ 304

VI. Ringester, Lactone, Oxetone.

Butyrolacton, $C_4H_6O_2$ 305
α-Angelicalacton, $C_5H_6O_2$ . . . 307

Seite

β-Angelicalacton, $C_5H_6O_2$ . . . 309
Valerolacton, $C_5H_8O_2$ 310
Isocaprolacton, $C_6H_{10}O_2$ . . . 313
Dilacton der Acetondiessigsäure, $C_7H_8O_4$ 314
Acetyllävulinsäure, $C_7H_{10}O_4$ . . 316
Phtalid, $C_8H_6O_2$ 317
Dimethyloxeton, $C_9H_{16}O_2$ . . . 319
Phenylbutyrolacton, $C_{10}H_{10}O_2$. 320
Divalolacton, $C_{10}H_{14}O_3$ 323
Pulvinsäuredilacton, $C_{18}H_{10}O_4$. 324
Dehydrobenzoylessigsäure, $C_{18}H_{12}O_4$ 325
Phenolphtaleïn, $C_{20}H_{14}O_4$ . . . 326

Seite

VII. Lactonsäuren.

Cumalinsäure, $C_6H_4O_4$ 329
Valerolactoncarbonsäure, $C_6H_8O_4$ 331
Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4$ 333
o-Carbolactonphenylglycerinsäure, $C_{10}H_8O_5$ 335
i-Cumarincarbonsäure, $C_{10}H_6O_4$. 337
Camphansäure, $C_{10}H_{14}O_4$ . . . 338
Divalonsäure, $C_{10}H_{16}O_4$ 339
Phenylparakonsäure, $C_{11}H_{10}O_4 + {}^1/_4 H_2O$ 341
Pulvinsäure, $C_{18}H_{12}O_5$ 342

F. Metallverbindungen der Alkohole, Ester und Oxysäuren.

Alkoholfreies Natriumäthylat, C_2H_5ONa 344
Natriumsalz des Oxymethylenacetons, $C_4H_5O_2Na$ 346
Aethoxalsaures Kalium, $C_4H_5O_4K$ 347
Basisches Wismuthsalicylat, $C_7H_5O_4Bi$ 348
Dermatol, $C_7H_7O_7Bi$ 349
Natriumoxalessigester, $C_8H_{11}O_5Na$ 350
Monokaliumacetondicarbonsäureester, $C_9H_{13}KO_5$ 351

G. Jodoverbindungen und Jodosoverbindungen.

Jodobenzol, $C_6H_5JO_2$ 352
Jodosobenzol, C_6H_5JO 353

H. Nitrokörper und Salpetersäureester.

Nitromethan, CH_3NO_2 355
Methylnitrat, CH_3NO_3 356
Chlorpikrin, CCl_3NO_2 357
Normales Propylnitrat, $C_3H_7NO_3$ 358
Para-Bromnitrobenzol, $C_6H_4BrNO_2$ 359
1-2-Dibrom-4-nitrobenzol, $C_6H_3Br_2NO_2$ 360
Meta-Dinitrobenzol, $C_6H_4N_2O_4$. 361
Orthonitrobenzaldehyd, $C_7H_5NO_3$ 363
Metanitrobenzaldehyd, $C_7H_5NO_3$ 364
Paranitrobenzaldehyd, $C_7H_5NO_3$ 365
p-Oxy-m-nitrobenzaldehyd, $C_7H_5NO_4$ 367
Orthonitrobenzoësäure, $C_7H_5NO_4$ 368
m-Nitrobenzoësäure, $C_7H_5NO_4$. 369
Nitrosalicylsäure, $C_7H_5NO_5$ . . 371
Orthonitrobenzylalkohol, $C_7H_7NO_3$ 372
Orthonitrobenzylchlorid, $C_7H_6NO_2Cl$ 373
4-Chlor-3-nitrobenzaldehyd, $C_7H_4ClNO_3$ 374
5-Nitro-2-chlorbenzaldehyd, $C_7H_4ClNO_3$ 375
Phenylnitroäthylen, $C_8H_7NO_2$ . . 376
p-Methoxy-m-nitrobenzaldehyd, $C_8H_7NO_4$ 378
Para-Nitrophenetol, $C_8H_9NO_3$. 379

I. Nitrosokörper und Oxime.

Festes wasserfreies Hydroxylamin, NH_3O 381
Acetoxim, C_3H_7NO 382
Nitrosophenol, $C_6H_5NO_2$ . . . 383
Paranitrophenylnitrosaminnatrium, $C_6H_6N_3O_4Na$ . . . 385
Phenylhydroxylamin, C_6H_7NO . 386
Ortho-Chlorbenzaldoxim, C_7H_6ClNO 387
Metachlor-α-benzaldoxim, C_7H_6ClNO 388
Metachlor-β-benzaldoxim, C_7H_6ClNO 389
Parachlor-α-benzaldoxim, C_7H_6ClNO 390
Parachlor-β-benzaldoxim, C_7H_6ClNO 391
Nitrosoacetophenon, $C_8H_7NO_2$. 392
2-Nitroso-1-naphtol, $C_{10}H_7NO_2$. 393
4-Nitroso-1-naphtol, $C_{10}H_7NO_2$. 394
1-Nitroso-2-naphtol, $C_{10}H_7NO_2$. 395
Isonitrosocampher, $C_{10}H_{15}NO_2$. 397
Oxim der δ-Benzallävulinsäure, $C_{12}H_{13}NO_3$ 399

K. Gruppe der Basen.

Seite

I. Ammoniumbasen.

Tetramethylammoniumhydroxyd, $C_4H_{13}NO$ 400
Tetraäthylammoniumhydroxyd, $C_8H_{21}NO$ 403

II. Monamine.

Methylamin, CH_5N 405
Dimethylamin, C_2H_7N 406
Aethylamin, C_2H_7N 408
Aethylstickstoffdichlorür, $C_2H_5NCl_2$ 410
Trimethylamin, C_3H_9N 411
Diäthylamin, $C_4H_{11}N$ 413
Salzsaures Anilin, C_6H_8NCl . . 415
Triäthylamin, $C_6H_{15}N$ 416
1-2-Dibrom-4-anilin, $C_6H_5Br_2N$. 417
Paranitranilin, $C_6H_6N_2O_2$ . . . 418
Monomethylanilin, C_7H_9N . . . 419
Ortho-Toluidin, C_7H_9N 420
Meta-Toluidin, C_7H_9N 422
Para-Toluidin, C_7H_9N 423
o-Chlor-p-toluidin, C_7H_8NCl . . 425
p-Chlor-o-toluidin, C_7H_8NCl . . 427
Monoäthylanilin, $C_8H_{11}N$ . . . 428
p-Nitrosodimethylanilin, $C_8H_{10}N_2O$ 429
p-Nitrosodiäthylanilin, $C_{10}H_{14}N_2O$ 430
Nitrosodiphenylamin, $C_{12}H_{10}N_2O$ 431
Hexanitrodiphenylamin, $C_{12}H_5N_6O_{12}$ 432
Benzylanilin, $C_{13}H_{13}N$ 433

III. Säureamide, Anilide, Imide.

Succinimid, $C_4H_5NO_2$ 435
Succinchlorimid, $C_4H_4NO_2Cl$ . . 436
Acetanilid, C_8H_9NO 436
Paranitroacetanilid, $C_8H_8N_2O_3$. 438
Homo-o-Phtalimid, $C_9H_7O_2N$ . . 439
Acet-Orthotoluid, $C_9H_{11}NO$ . . 440
Acet-Paratoluid, $C_9H_{11}NO$ . . . 441
Para-Chloracetorthotoluid, $C_9H_{10}ClNO$ 441
Ortho-Chloracetparatoluid, $C_9H_{10}ClNO$ 442
Diacetanilid, $C_{10}H_{11}NO_2$ 442
Benzanilid, $C_{13}H_{11}NO$ 444

IV. Diamine.

p-Amidodimethylanilin, $C_8H_{12}N_2$ 445
1-2-Naphtylendiamin, $C_{10}H_{10}N_2$. 448
Para-Amidodiäthylanilin, $C_{10}H_{16}N_2$ 450
Benzidin, $C_{12}H_{12}N_2$ 451
Diphenylin, $C_{12}H_{12}N_2$ 454
o-Tolidin, $C_{14}H_{16}N_2$ 454
Naphtidin, $C_{20}H_{16}N_2$ 455

V. Derivate des Harnstoffs und Guanidins.

Harnstoff, CH_4N_2O 457
Nitrosoguanidin, CH_4N_4O 458
Nitroguanidin, $CH_4N_4O_2$ 460
Guanidinrhodanat, $C_2H_6N_4S$ . . 461
Kohlensaures Guanidin, $C_3H_{12}N_6O_3$ 463
Dulcin, $C_9H_{12}N_2O_2$ 464

VI. Amidophenole.

Para-Amidophenetol, $C_8H_{11}NO$. 465
2-Amido-1-naphtol, $C_{10}H_9NO$ . . 467
1-Amido-2-naphtol, $C_{10}H_9NO$ . . 468
1-Amido-4-naphtol, $C_{10}H_9NO$ . . 470

VII. Amidoaldehyde, Amidoketone, Amidoacetale.

Amidoacetaldehyd, C_2H_5NO . . 472
Diamidoaceton, $C_3H_8ON_2$ . . . 473
Amidoacetal, $C_6H_{15}NO_2$ . . . 475
Amidocampher, $C_{10}H_{17}ON$ . . . 476

VIII. Amidocarbonsäuren.

Glycocoll, $C_2H_5NO_2$ 478
Salzsaurer Amidoessigester, $C_4H_{10}O_2NCl$ 480
Acetursäure, $C_4H_7NO_3$ 481
Salzsaure Amidosalicylsäure, $C_7H_8NO_3Cl$ 482
Hippursäureäthylester, $C_{11}H_{13}NO_3$ 484
Ortho-Diamidodiphensäure, $C_{14}H_{12}N_2O_4$ 484

IX. Hydrazine.

Hydrazinsulfat, $N_2H_6SO_4$ 486
Salzsaures Amidoguanidin, CH_7N_4Cl 488
Amidoguanidinnitrat, $CH_7N_5O_3$. 489
Phenylhydrazin, $C_6H_8N_2$ 490
Salzsaures Phenylhydrazin, $C_6H_9N_2Cl$ 492
Phenylnitrosohydrazin, $C_6H_7N_3O$ 493
Aethylidenphenylhydrazin, $C_8H_{10}N_2$ 494
Hydrazobenzol, $C_{12}H_{12}N_2$ . . . 495
Diphenylhydrazin, $C_{12}H_{12}N_2$ . . 497
o-Hydrazotoluol, $C_{14}H_{16}N_2$ . . . 498

X. Stickstoffringe.

Stickwasserstoffsäure, N_3H . . 500
Amidotetrazotsäure, $CH_3N_5+H_2O$ 501
Diazobenzolimid, $C_6H_5N_3$ . . . 502
Dimethylpyrazin, $C_6H_8N_2$ . . . 504
Chinolinsäure, $C_7H_5NO_4$ 505
Isatin, $C_8H_5NO_2$ 507
Chinolin, C_9H_7N 508
Isochinolin, C_9H_7N 510
Dichlorisochinolin, $C_9H_5NCl_2$ . . 512
Carbostyril, C_9H_7NO 514
Chinaldin, $C_{10}H_9N$ 515

Seite

Isocarbostyrilcarbonsäure, $C_{10}H_7NO_3$ 516
Hippuroflavin, $C_{18}H_{10}N_2O_4$ . . . 517
Chinolingelb, $C_{18}H_{11}NO_2$ . . . 518
Phenylrosindulin, $C_{28}H_{19}N_3$ . . 519

L. Diazoverbindungen.

Diazotetrazotsaures Natrium, CN_6ONa_2 521
Diazoguanidinnitrat, $CH_4N_6O_3$. 522
Diazoessigester, $C_4H_6N_2O_2$ . . . 524
Diazobenzolsäure, $C_6H_6N_2O_2$ . . 525
Amphi-Diazonaphtalinsulfosäure, $C_{10}H_6N_2SO_3$ 527
Diazoamidobenzol, $C_{12}H_{11}N_3$ . . 528
Toluol-p-diazopiperidid, $C_{12}H_{17}N_3$ 529

M. Azokörper.

Amidoazobenzol, $C_{12}H_{11}N_3$ . . 531
p-Aethoxy-p-oxyazobenzol, $C_{14}H_{14}N_2O_2$ 532
Paranitranilin-azo-β-naphtol, $C_{16}H_{11}N_3O_3$ 533
Phenylazo-β-naphtylamin, $C_{16}H_{13}N_3$ 534
p-Diäthoxyazobenzol, $C_{16}H_{18}O_2N_2$ 534

N. Cyanverbindungen und Nitrile.

Cyan, C_2N_2 536
Cyansaures Kalium, KCNO . . 537
Aethylencyanid, $C_4H_4N_2$ . . . 539
Benzonitril, C_7H_5N 540
Benzylcyanid, C_8H_7N 541
Para-Tolunitril, C_8H_7N 542
Parachlororthotolunitril, C_8H_6NCl 543
Benzylcyanid-orthocarbonsäure, $C_9H_7NO_2$ 544
Phenyl-α-oxycrotonsäurenitril, $C_{10}H_9NO$ 545
Dinitril der Diphenylketipinsäure, $C_{18}H_{12}N_2O_2$ 546

O. Thioderivate.

Thiophen, C_4H_4S 548
Thiodiglycolsäure, $C_4H_6SO_4$ . . 550
β-Methylthiophen, C_5H_6S . . . 551
Phenylendiazosulfid, $C_6H_4N_2S$. 552
Benzenylamidothiophenol, $C_{13}H_9NS$ 554
Dehydrothiotoluidin, $C_{14}H_{12}N_2S$. 556
β-Trithiobenzaldehyd, $C_{21}H_{18}S_3$. 558
Primulin, $C_{28}H_{18}N_4S_3$ 559
Methylenblau, 2 $(C_{16}H_{18}N_3SCl) + ZnCl_2 + H_2O$ 560

P. Sulfosäuren.

Diazobenzol-p-sulfosäure, $C_6H_4N_2SO_3$ 562
Paraphenylendiaminmonosulfosäure, $C_6H_8N_2SO_3$ 563
Sulfanilsäure, $C_6H_{11}NSO_5$ . . . 565
Amidodimethylanilinthiosulfonsäure, $C_8H_{12}N_2S_2O_3$ 566
α-Naphtalinsulfochlorid, $C_{10}H_7SO_2Cl$ 567
β-Naphtalinsulfochlorid, $C_{10}H_7SO_2Cl$ 569
1-Diazonaphtalin-4-sulfosäure, $C_{10}H_6N_2SO_3$ 570
1-Naphtol-4-sulfosäure, $C_{10}H_8SO_4$ 571
1-Naphtylamin-2-sulfosäure, $C_{10}H_9NSO_3$ 573
1-Nitronaphtalin-8-sulfochlorid, $C_{10}H_6NSO_4Cl$ 575
1-Nitronaphtalin-7-sulfochlorid, $C_{10}H_6NSO_4Cl$ 577
1-Nitronaphtalin-6-sulfosaures Ammonium, $C_{10}H_{10}N_2SO_5$ . . 578
1-Nitronaphtalin-5-sulfochlorid, $C_{10}H_6NO_4SCl$ 580
Azoxystilbendisulfosaures Natrium, $C_{14}H_8N_2S_2O_7Na_2$ 581
Diamidostilbendisulfosäure, $C_{14}H_{14}N_2S_2O_6$ 582
Dihydrazin der Stilbendisulfosäure, $C_{14}H_{16}N_4S_2O_6$ 583
Congoroth, $C_{32}H_{22}N_6S_2O_6Na_2$ . . 585

Q. Quecksilberverbindungen.

Methylquecksilber, C_2H_6Hg . . 588
i-Amylquecksilber, $C_{10}H_{22}Hg$ . . 589

Verzeichniss der als Quellen benutzten Zeitschriften und Lehrbücher . . 591
Bezugsquellenliste für Ausgangsmaterialien 594
Sachregister 598

A. Allgemeines über Einrichtung eines Laboratoriums für organische Präparate.

1. Die Reagentien.

Ein Raum, in welchem ausschliesslich oder vorzugsweise präparativ gearbeitet werden soll, wird in seiner Einrichtung zweckmässig von einem analytischen Laboratorium erheblich abweichen. Eine nicht unbeträchtliche Zahl von Reagentien, welche auf dem Tisch des Analytikers unentbehrlich sind, können hier fehlen: andere Substanzen dagegen, die im analytischen Saal gar nicht oder nur in ganz kleinen Quantitäten gebraucht werden, für präparative Arbeiten aber ständig als Ausgangsmaterialien dienen, müssen stets in reichlicher Menge zur Hand sein. Die wichtigsten dieser täglichen Hülfsmittel für präparative Arbeiten seien hier übersichtlich zusammengestellt.

1. Metalle und Metalloide.

Natriummetall.
Natriumamalgam.
Zinkstaub.
Eisenpulver.
Kupferspähne.
Quecksilber.
Brom.
Jod.
Schwefel.
Phosphor, weiss.
Phosphor, roth.

2. Basen.

Natronlauge.
Soda.
Natriumcarbonatlösung.
Aetzkali.
Kalilauge.
Alkoholisches Kali.
Kaliumcarbonat.
Kaliumdicarbonat.
Gebrannter Marmor.
Calciumcarbonat oder Schlämmkreide.
Barythydrat.
Baryumcarbonat.
Ammoniak, verdünnt.
Ammoniak, bei 0° gesättigt.
Alkoholisches Ammoniak.
Anilin.
Dimethylanilin.

3. Säuren, Säurechloride und Anhydride.

Englische Schwefelsäure.	Phosphortrichlorid.
Destillirte Schwefelsäure.	Phosphorpentachlorid.
Rauchende Schwefelsäure von 20 % SO_3.	Phosphoroxychlorid.
Schwefelsäureanhydrid von 80 % SO_3*.	Chlorkohlenoxyd.
Rauchende Salpetersäure.	Eisessig.
Jodwasserstoffsäure.	Essigsäureanhydrid.
Bromwasserstoffsäure.	Oxalsäure, entwässert.
Rohe Salzsäure.	Benzoylchlorid.
Reine rauchende Salzsäure.	1-4-Diazonaphtalinsulfosäure.

4. Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate.

Chloroform.	Essigäther.
Jodmethyl.	Petroleumäther.
Schwefelkohlenstoff.	Benzol.
Bromäthyl.	Toluol.
Aether.	Naphtalin.
Absoluter Aether.	

5. Alkohole, Phenole, Aldehyde, Ketone.

Methylalkohol.	Phenol.
Formaldehyd.	Benzaldehyd.
Weingeist.	Naphtalin.
Absoluter Alkohol.	α-Naphtol.
Aceton.	β-Naphtol.
Amylalkohol.	

6. Salze.

Steinsalz.	Kalisalpeter.
Kochsalz.	Chlorkalk.
Chlornatriumlösung.	Aluminiumchlorid } sublimirt, wasser-
Natriumacetat, geschmolzen.	Eisenchlorid } frei.
Natriumacetat, krystallisirt.	Eisenchloridlösung.
Natriumacetatlösung.	Eisenvitriol.
Natriumnitrit.	Kupferchlorid.
Natriumdisulfitlösung.	Zinnchlorür.
Natrium- oder Kaliumdichromat.	Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure.
Kaliumpermanganat.	Chlorzink.

Alle Lösungen wählt man möglichst concentrirt und versieht sämmtliche Reagentienflaschen, soweit es sich nicht um chemisch reine Substanzen handelt, mit Gehaltsangabe.

Die Platten der Tische, auf denen präparativ gearbeitet werden soll, sind zweckmässig nicht aus Eichenholz, sondern aus dem wohlfeilsten Material hergestellt, nach der Mitte zu geneigt und mit 1 mm starkem Bleiblech belegt.

Als Quellen für Wärmezufuhr, Wärmeabfuhr und mechanische Kraft sind Gasleitung, Dampfleitung und Wasserleitung für die Laboratoriumstechnik nicht zu entbehren. Die Apparate zur zweckmässigen Ausnutzung dieser drei wichtigen Energiequellen sollen daher im Folgenden etwas ausführlicher behandelt werden.

* Erdmann, Berichte 1893, **26**, 1993.

2. Die Verwendung des Leuchtgases zu Heizzwecken.

Das Hauptgasleitungsrohr wähle man sehr weit, weil sonst durch das Oeffnen eines einzigen grösseren Gashahnes der Gasdruck im ganzen Arbeitsraum in sehr störender Weise beeinflusst wird. Einige grössere Gashähne zweige man in möglichst kurzer Leitung von dem Hauptrohr ab, so dass sie sich in der Nähe des Steinbodens oder an Steintischen befinden. In Ermangelung von Steintischen versehe man die betreffende Tischplatte, auf der grössere Gasöfen brennen sollen, mit einem Ueberzug von starkem Schwarzblech. Ausserdem ist jeder Arbeitsplatz mit kleineren Gashähnen in reichlicher Zahl zu versehen.

In Fabriken auf dem Lande, wo die Leuchtgasleitung fehlt, kann man sich, namentlich wenn Druckluft vorhanden ist, sehr leicht in der von Burgemeister[1] beschriebenen Weise ein vorzügliches Heizgas aus Luft mit Petroleumäther herstellen (s. Fig. 1).

Fig. 1. Bürgemeister's Gaserzeuger aus Luft mit Petroleumäther.

KK Kupferrohr von 1,4 m Länge und 0,16 m Durchmesser, mit Holzwolle gefüllt. *B* Behälter für Petroleumäther, *H* Zutropfhahn, *L* Luftzuführungsrohr, *GG* Ableitungsrohre für das erzeugte Heizgas.

KK ist ein mit Holzwolle gefülltes Kupferrohr von 1,4 m Länge und 0,16 m Durchmesser, *B* ein Behälter für sehr flüchtigen Petroleumäther vom spec. Gew. 0,630 bis 0,650. Man stellt den Apparat in einer nicht zu kühlen Ecke des Laboratoriums auf, leitet die durch ein Wassertrommelgebläse, einen Ventilator oder einen Gasometer gelieferte Luft unter einem Ueberdruck von 10—15 cm Wassersäule durch das Rohr *L* zu, regulirt *H* so, dass die Tropfen einzeln fallen, was sich in dem zwischen *H* und *K* befindlichen Glasrohre beobachten lässt, und führt das so erzeugte Heizgas durch die Rohre *GG* den Verbrauchsstellen zu. Will man dieses Gas gleichzeitig zur Beleuchtung benutzen, so bedient man sich am besten der Auerbrenner.

Das Neufüllen von *B* kann stattfinden, während der Gasapparat im Gange ist, wenn man *H* und den zwischen *B* und *L* befindlichen Hahn vorher schliesst. Der von der Holzwolle unverbraucht ablaufende Petroleumäther kann durch den am unteren Ende von *KK* befindlichen Hahn abgelassen und wieder verwendet werden.

Den üblichen Constructionen des Bunsenbrenners ist nament-

[1] Zeitschrift für angewandte Chemie 1892, 236.

lich für stärkere Erhitzung der Dessauer Brenner bei weitem vorzuziehen, welcher von der Continentalgasgesellschaft in Dessau in sehr verschiedenen Grössen geliefert wird (vgl. Fig. 2). Der untere Theil dieses Brenners besitzt, genau so wie der Teclubrenner[1], eine conische Erweiterung C, welche eine sehr reichliche Luftzufuhr verbürgt. Der wichtigste Theil des Dessauer Brenners ist aber der kapselartig erweiterte Aufsatz. Während der Brenner ohne diesen Aufsatz die stark brausende, aber nicht gleichmässig heisse Flamme des Teclubrenners zeigt, auf welcher Glasgefässe nicht ohne grosse Gefahr des Zerspringens erhitzt werden können, bedingt das Drahtnetz S eine ungemein innige Mischung von Gas und Luft und verringert die Ausströmungsgeschwindigkeit derart, dass eine Regulirung der Luftzufuhr gar nicht nothwendig ist. Der Dessauer Brenner kann somit allein durch den Gashahn beliebig regulirt werden und liefert stets eine schön breite, völlig gleichmässige, nichtleuchtende Flamme, die weder beim Kleinschrauben noch beim völligen Umkehren des Brenners zurückschlägt. Nur die minimalen Flämmchen, welche der Bunsenbrenner bei vollständiger Abstellung der Luftzufuhr liefert und die z. B. bei Schmelzpunktsbestimmungen gebraucht werden, lassen sich mittelst des Dessauer Brenners nicht erzeugen, da dieser bei zu geringer Gaszufuhr erlischt.

Fig. 2. Dessauer Brenner.
Höhe 240 cm und 180 cm.
E und e Einströmungsöffnungen für das Gas; C und c Conus für kräftige Luftzufuhr; S und s Drahtsieb zur innigen Mischung von Luft und Gas.

Bei Schmelzpunktsbestimmungen und ähnlichen Arbeiten wird als Heizbad eine Flüssigkeit erfordert, welche klar durchsichtig ist, bei den mit dem Quecksilberthermometer erreichbaren Temperaturen weder siedet noch stark belästigende Dämpfe ausstösst, weder beim Stehen noch beim öfteren Erhitzen sich dunkel färbt und endlich auch bei niedriger Temperatur nicht erstarrt. Besser als die bisher benutzten Flüssigkeiten entspricht nach meinen Erfahrungen diesen Anforderungen das wasserhelle „weisse Vaselinöl".

Für grössere Oelbäder, welche nicht klar durchsichtig zu sein brauchen, ist das weisse Vaselinöl etwas kostspielig. Hier bedient man sich an Stelle des rasch verharzenden Leinöls oder des bei hoher Temperatur qualmenden, bei Unterbrechung der Reaction durch sein Erstarren lästig fallenden Paraffins mit grossem Vortheil einer sehr wohlfeilen Sorte amerikanischen Cylinderöls, welche unter dem Namen Valvolin[2] im Handel ist. Das Valvolin fluorescirt, ist von grünlichbrauner Farbe und bei Wintertemperatur nicht mehr

[1] Zeitschrift für angewandte Chemie 1892, 235.
[2] Bezüglich der Beschaffung der hier und im Folgenden erwähnten Produkte und Apparate vgl. die Bezugsquellenliste am Schlusse dieses Buches.

ganz flüssig, sondern von salbenartiger Consistenz. In der Hitze übertrifft es an Beständigkeit das deutsche Vaselinöl noch bei weitem; es hat einen so hohen Entflammungspunkt, dass die Gefahr des Anbrennens eines solchen Oelbades fast völlig ausgeschlossen ist.

Für Messung von Temperaturen oberhalb 360° kann man sich der unter Druck gefüllten Quecksilberthermometer oder der mit flüssigem Natrium-Kalium gefüllten Thermometer[1] aus widerstandsfähigem Glase bedienen. Letztere können bis etwa 650° benutzt werden, da die Legirung erst gegen 700° siedet.

Fig. 3. Volhard'scher Gasofen für gelinde Erhitzung.
E Einströmungsöffnung für Gas; *R* Ringbrenner mit feinen Löchern; *S* Schraube zum Hoch- und Niedrigstellen von *R*.

Für mässige Erhitzung grösserer Kolben, Schalen oder eiserner Töpfe, Abdampfen von Flüssigkeiten, Trocknen von nicht allzu empfindlichen feuchten oder krystallwasserhaltigen Substanzen kann der Gasofen von Volhard[2] nicht warm genug empfohlen werden. Die ausserordentlichen Vorzüge des Volhard'schen Ofens vor anderen überdies meist weniger einfachen Constructionen[3] bestehen namentlich darin, dass die Entfernung der Flammen von dem zu erhitzenden Gegenstande während der Operation verändert werden kann, wodurch man die Stärke der Erwärmung ausserordentlich

[1] Baly und Chorley, Berichte 1894, **27**, 470.
[2] Volhard, Journ. f. prakt. Chem. (2) **9**, 18; Liebig's Annalen **198**, 330, Anmerk. 2; vergl. auch Erdmann, Anleitung zur Darstellung chemischer Präparate (Frankfurt, Bechhold, 1891), S. 66.
[3] Vergl. Bender, Chemische Präparatenkunde I, 38.

genau zu reguliren im Stande ist, und ferner in dem Umstande, dass die nach unten strahlende Wärme zur Vorwärmung der Verbrennungsluft aufgebraucht wird, so dass eine erhebliche Erhitzung der Unterlage nicht stattfindet. Daher kann man bei einiger Vorsicht diese Oefen selbst mit grossen Flammen ohne Bedenken auf Holztischen und auf Tischen mit Bleibelag brennen lassen.

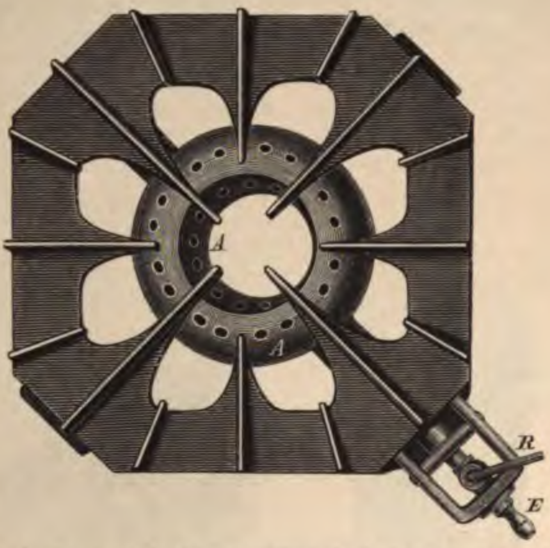


Fig. 4. Grosser Gasbrenner für 2 cbm Leuchtgas pro Stunde.
E Einströmungsöffnung für Gas; *R* Regulirhahn; *A A* Ausströmungsöffnungen für das mit Luft gemischte Gas.

Zum Abdampfen bedeutender Flüssigkeitsmengen sowie zur Dampfkesselheizung (s. unten) bedarf man indessen intensiverer und doch dabei extensiver Wärmequellen. Für solche Zwecke sind die grossen Gasbrenner der Continentalgasgesellschaft zu Dessau vorzüglich geeignet (Fig. 4).

3. Die Benutzung gespannten Dampfes im Laboratorium.

Während die Leuchtgasleitung durch das ganze Laboratorium geführt wird, ist dies bei der Dampfleitung absolut unzulässig. Man wähle für die Arbeiten mit gespanntem Dampf einen Raum aus, der dem Dampfkessel möglichst unmittelbar benachbart ist und führe das sehr sorgfältig mit Wärmeschutzmasse bekleidete Dampfrohr auf kürzestem Wege (durch die Wand) zur Verbrauchsstelle. Für die gewöhnlichen präparativen Arbeiten genügt Dampf von 1—2 Atmosphären Spannung vollkommen; doch ist heisserer Dampf natürlich noch vortheilhafter.

Jeder aus dem Maschinenraum kommende Dampfstrahl reisst Verunreinigungen (Kalksalze, Eisenoxyd, Maschinenöl) mit sich. Solcher Dampf bedarf daher, bevor er zu feineren Arbeiten verwendet werden kann, einer mechanischen Reinigung. Diese wird durch den Condenstopf bewirkt, welchen man zweckmässig auf dem Tische anschraubt und fest mit der Dampfleitung verbindet. Aus den Fig. 5—7 ist die Einrichtung und die Art der Verwendung des Condenstopfes von Lentz[1] ersichtlich.

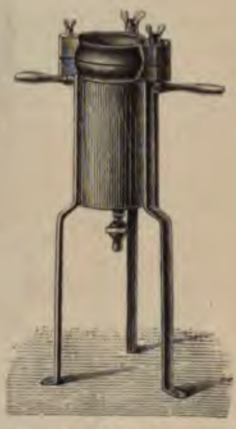


Fig. 5. Condenstop von Lentz.

Kleinere Unterrichtslaboratorien oder analytische Laboratorien werden in den meisten Fällen kein eigenes Kesselhaus besitzen und nicht über Fabrikdampf verfügen. In solchen Fällen ist als einer der wichtigsten und unentbehrlichsten Apparate für Darstellung organischer Präparate ein Dampfkessel für Gasfeuerung aufzustellen[2].

In Fig. 8 ist ein stehender Röhrenkessel abgebildet, der sich für den gedachten Zweck sehr gut eignet. Um die Wärme möglichst auszunutzen, wird der cylindrische Kesselraum aus starkem Kupferblech von 17 senkrechten Kupferröhren (innere Weite 28 mm) durchzogen, in welchen die heissen Verbrennungsgase aufsteigen. Am oberen Ende des Kessels

Fig. 6. Condenstopf, geöffnet.

Fig. 7. Condenstopf, auf der Tischplatte festgeschraubt, im Durchschnitt.

vereinigen sich diese Röhren sämmtlich zu einem eisernen Schornstein von ½ m Höhe und 35 mm innerer Weite. Zur Heizung dient der oben beschriebene und abgebildete grosse Gasbrenner für 2 cbm Gas pro Stunde (Fig. 4).

[1] Zu beziehen von E. A. Lentz, Berlin C., Spandauerstr. 36/37 (vgl. auch die Bezugsquellenliste am Schlusse dieses Buches).

[2] Die im Folgenden beschriebenen Apparate und Einrichtungen sind, soweit nicht ausdrücklich ein anderweitiger Autor genannt ist, von mir in Gemeinschaft mit meinem Bruder Dr. Ernst Erdmann construirt und haben sich in unserem Privatlaboratorium in Halle a./S. bewährt.

Da man mit diesem kleinen Kessel innerhalb 15 Minuten Dampf von 1—2 Atmosphären Ueberdruck erhalten kann, der für präparative Zwecke weiterer Reinigung durch einen Condenstopf nicht bedarf, so wird dieser Apparat auch in grösseren Laboratorien neben dem Maschinenkessel gute Dienste leisten, wenn man unabhängig von dem Heizer rasch und ohne Aufwand von zuviel Brennmaterial einen kräftigen Dampfstrahl haben will.

Fig. 8. Dampfkessel für Gasfeuerung (Höhe ohne Brenner und Schornstein $^3/_4$ m, Schornsteinhöhe $^1/_2$ m).

P Speisepumpe, *M* Manometer, *V* Sicherheitsventil, *H H* Dampfausströmungshähne, *G* Gasbrenner, *E* Einströmungsöffnung für Gas.

Indirekt wird der gespannte Dampf in Gefässen mit doppeltem Boden zum Trocknen, zum Abdampfen, zum Destilliren alkoholischer Flüssigkeiten und zur Vacuumdestillation benutzt. Von besonderem Interesse für präparative Arbeiten ist aber die direkte Verwendung des Dampfes.

Will man grössere Mengen von Wasser in wenigen Minuten zum Sieden erhitzen, ein Präparat aus viel Wasser umkrystallisiren oder mehrere Substanzen in wässeriger heisser Lösung oder Suspension unter kräftiger Durchmischung in Reaction treten lassen, so leitet man direkt gespannten Dampf in die Flüssigkeit ein. Man vermeidet dabei zweckmässig die Verwendung von Glasgefässen und benutzt am besten emaillirte oder hölzerne Eimer oder Bütten, indem man sich zum Einleiten des Dampfes eines rechtwinklig gebogenen Kupferrohrs bedient. Will man in Töpfen von Thon oder Porcellan arbeiten, so sorge man dafür, dass das Einleitungsrohr nicht den Boden des Gefässes berührt, sondern mitten in der Flüssigkeit endigt.

Sollen flüchtige Substanzen mit Wasserdampf übergetrieben

werden, so kann man sich grosser Glaskolben bedienen, die man zweckmässig auf einen Strohkranz setzt. Auch hier ist sorgfältig darauf zu achten, dass das Einleitungsrohr nicht den Boden berührt. Man benutzt hier ein nicht zu enges Glasrohr, auf welches ein Stückchen Gummischlauch so aufgestreift ist, dass die Oeffnung des Schlauches, durch welche der Dampf in die Flüssigkeit eintritt, nicht senkrecht gegen den Boden des Gefässes gerichtet ist, sondern schief steht. Durch diese Vorsichtsmassregel wird vermieden, dass die siedende Flüssigkeit direkt in dem Halse des Kolbens in die Höhe spritzt, indem vielmehr ein rotirendes Wallen der Flüssigkeit stattfindet.

Die zweckmässigsten Gefässe für diese und viele anderen Operationen[1] sind jedoch verschliessbare Porcellantöpfe (Fig. 9). Man dichtet den Deckel eines solchen Topfes mit einem angefeuchteten Pappring und presst ihn mittelst eines mit Schrauben versehenen, den ganzen Topf umfassenden Eisenbügels fest.

Fig. 9. Porcellantopf mit Deckel (Inhalt je nach Grösse 5 l bis 30 l).

Will man Wasserdampfdestillationen mit kräftigem Dampfstrom und nicht zu grossem Zeitverlust durchführen, so bedarf man sehr wirksamer Kühlvorrichtungen. Ein Liebig'scher Kühler muss ein weites Rohr besitzen und nicht weniger als 2 m lang sein, wenn er hier einigermassen befriedigend wirken soll. Weit compendiöser sind schon Kühler von beistehender Form (Fig. 10), die man senkrecht stellen muss. Ganz vorzüglich wirken Kühlschlangen aus Kupfer oder Blei, selbst wenn sie in kleinen Dimensionen gehalten sind. Um eine solche Kühlschlange selbst herzustellen, verfertigt man aus zwei starken quadratischen Brettchen von Eichenholz (10—15 cm^2) und 4 Leisten von 30—40 cm Länge ein Gestell, um welches man nicht zu schwaches Bleirohr (10—15 mm innerer Durchmesser) spiralförmig wickelt und mit Kupferdraht befestigt. Diese Bleischlange setzt man in ein passendes hölzernes Fässchen und führt das untere Ende zum Fasse hinaus, indem man die Fugen mit Werg und Mennigekitt dichtet.

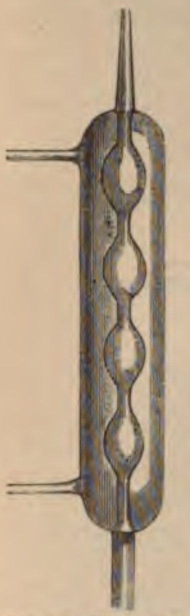


Fig. 10. Kühlrohr mit kugeligen Erweiterungen.

Die metallenen Kühlschlangen haben allerdings den Nachtheil, dass etwaige Ausscheidungen, Krystallisationen u. a. m. im Kühler sich der Wahrnehmung entziehen und dass man sich nicht ohne Weiteres durch den Augenschein von der Reinheit des Apparates

[1] Vergl. Erdmann, Anleitung zur Darstellung chemischer Präparate (Frankfurt, Bechhold, 1891), S. 69.

überzeugen kann. Uebrigens lassen sie sich leicht reinigen, indem man nach Entfernung des Kühlwassers einen sehr starken Strom gespannten Dampfes durch die Schlange bläst.

Schlangenkühler können auch mit Eiswasser oder mit Kältemischungen umgeben werden. Will man Liebig'sche Kühler oder Kugelkühler mit Wasser von 0° speisen, so schaltet man am bequemsten zwischen Wasserleitungshahn und Kühler ein spiralig gewundenes Stück von dünnem Bleirohr ein, welches man in einen Topf mit Eiswasser versenkt.

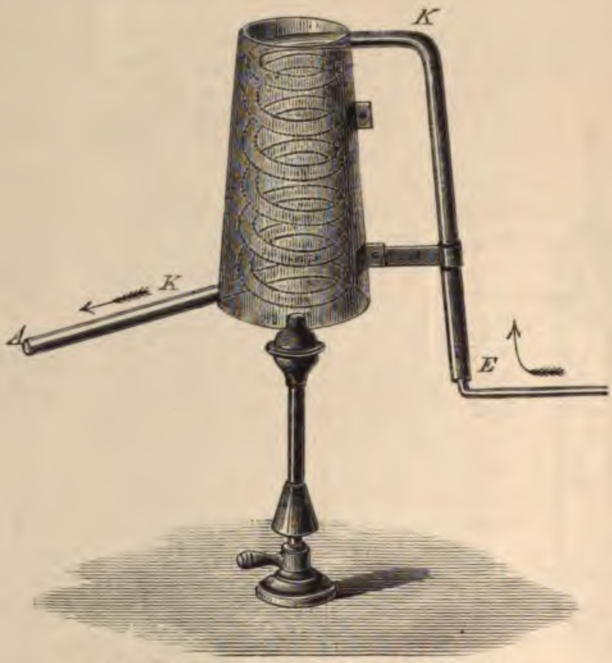


Fig. 11. Dampfüberhitzer nach Schmitt.
KK Kupferrohr, *E* Eintrittsstelle, *A* Austrittsstelle des Dampfes.

Zum Uebertreiben schwerflüchtiger Substanzen (z. B. α-Naphtol) kann man sich mit Vortheil eines stark überhitzten Wasserdampfes von 200—300° Temperatur bedienen; ebenso zur Einleitung chemischer Reactionen (Abspaltung der Sulfogruppe). Ein sehr bequemer und handlicher Apparat zur Ueberhitzung des Wasserdampfes ist von R. Schmitt in Dresden angegeben worden[1]. Ein Kupferrohr ohne Naht von 15 mm Durchmesser (*KK* in Fig. 11) wird zur Spirale gewunden und mit einer schwachconischen Esse von Schwarzblech umgeben. Zum Gebrauch befestigt man den kleinen Apparat mit einer eisernen Klammer über einem Dessauer Brenner und lässt durch ein mit Korkstopfen oder Asbestschnur bei *E* eingesetztes

[1] Vergl. Heinichen, Liebig's Annalen 1889, **253**, 274.

Glasrohr Wasserdampf eintreten. Sobald der bei *A* austretende Dampfstrahl ein davorgehaltenes Stück Filtrirpapier bräunt, hat er eine für die meisten hier in Betracht kommenden Zwecke geeignete Temperatur und kann durch ein mit Asbestschnur in *A* eingepasstes Glasrohr der Verbrauchsstelle zugeführt werden.

4. Die Wasserleitung als Kühlmittel und als Energiequelle.

Ein Laboratorium für organische Präparate bedarf wenigstens eines grossen Hydranten mit sehr geräumigem Spülbecken, welches am einfachsten aus Holz hergestellt und mit Bleiblech ausgekleidet wird; es sei mindestens 1 m lang und $^1/_2$ m breit. Die auf alle

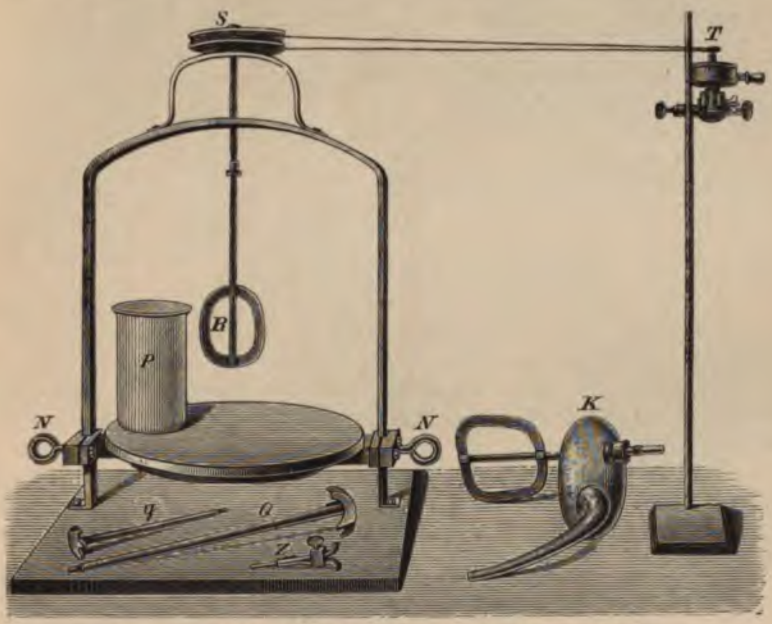


Fig. 12. Rührvorrichtung mit Raabe'scher Turbine.
T Turbine; *S* Schwungrad; *R* Rührer von Kupfer; *Q* und *q* Quirle von Holz; *Z* Zwinge zum Festhalten der Quirle; *P* Porcellanbecher; *K* Kupferdeckel für Porcellantöpfe mit Stopfbüchse und Rührwerk.

Tische vertheilten zahlreichen Hähne für Kühler, Wasserbäder u. dergl. wähle man dagegen sehr klein, wie Gashähne, damit sich auch dünne Gummischläuche bequem zum Anschluss an die Wasserleitung verwenden lassen. Zu diesen Zwecken braucht die Wasserleitung keinen starken Druck zu besitzen, wohl aber wenn man sie als Betriebskraft für die kleinen Arbeiten des Laboratoriums verwenden will, wie dies in kleineren städtischen Laboratorien meist

schon desshalb nothwendig ist, weil eine anderweitige Betriebskraft dort fehlt. Dann braucht man ausser den Spülhähnen noch grössere Wasserhähne zu der Raabe'schen Turbine und zu den Wasserluftpumpen.

Die Raabe'sche Turbine dient zum Treiben der Rührwerke in verschiedenster Form, welche eines der wichtigsten Hülfsmittel der organischen Präparatentechnik ausmachen. Dabei ist aber sehr wohl zu beachten, dass diese Wasserturbine nicht langsam laufend arbeiten kann. Wenn also die Turbine ihrer Aufgabe in regelmässiger und ununterbrochener Arbeit gerecht werden soll, ist es unerlässlich, sie mit einem solid gearbeiteten, schweren, stabilen System derart zu verbinden, dass ihre grosse Rotationsgeschwindigkeit sich in Form einer weit langsameren und daher ausserordentlich gleichmässigen Bewegung überträgt. Fig. 12 auf voriger Seite zeigt, in welcher Weise dies bequem erreichbar ist.

Das hölzerne Schwungrad S von 16 ccm Durchmesser dreht sich um eine eiserne Axe, die an ihrem unteren, freien Ende eine Schraubenmutter von Messing trägt, in welche der Rührer R, das Rührwerk von K und die Zwinge Z mit ihren Schrauben hineinpassen. Auch die hölzernen Quirle Q und q lassen sich direkt in diese Schraubenmutter mit ihrem passend verjüngten Ende fest hineinschrauben, so dass man die Zwinge Z auch entbehren kann. Die Rührer sind aus Kupfer und werden, wenn sie z. B. in concentrirter Schwefelsäure laufen sollen, zweckmässig verbleit. Die hölzernen Quirle leisten vorzügliche Dienste beim Diazotiren, während man beim Nitriren sich eines Porcellanquirls bedient.

Bei Benutzung dieses Rührwerks wird Jeder überrascht sein, welche kräftige Arbeit die kleine Turbine bei richtiger Anwendung zu leisten im Stande ist. Ihre Kraft reicht z. B. bei gutem Wasserdruck vollkommen aus, um 5 kg dickliche Flüssigkeit (rauchende Schwefelsäure u. dergl.) in heftiger Bewegung zu erhalten und tüchtig durchzumischen.

Zur Uebertragung von T nach S wähle man eine weiche dünne Schnur, deren Enden man noch um die Hälfte dünner schneidet und mit einander vernäht. Ein starker Wollfaden ist schon ausreichend; steife Gummischnüre sind ganz unbrauchbar.

Fig. 13. Schrauben zum Dichten von Gummischlauch auf Glas- oder Metallrohr bei Druckleitungen für Wasser oder Dampf.

Zur Verbindung der Turbine und der gläsernen Luftpumpen mit der Wasserleitung muss man sich natürlich eines besonderen Druckschlauches bedienen. Wenn man nun auch diesen Apparaten feste Standorte giebt, so ist es doch namentlich bei den Wasserluftpumpen schon der Reinigung wegen nothwendig, sie von Zeit zu Zeit abnehmen zu können. Anstatt den Schlauch mit Kupferdraht zu befestigen, sichert man ihn daher sehr zweckmässig durch Schrauben von beistehender Form (Fig. 13), welche zu dem betreffenden Rohr und Schlauch passend angefertigt werden müssen. Diese Schrauben ermöglichen es, die Verbindung jederzeit mit der

grössten Bequemlichkeit und unter völliger Schonung des Gummischlauches zu lösen. Wie für Wasserleitungen, so eignen sich diese Schrauben natürlich auch zur Dichtung von Dampfdruckleitungen.

Die Wasserluftpumpen finden in erster Linie zur Erleichterung des Filtrirens Verwendung. Für grössere Präparate, schleimige Niederschläge u. dergl. ist hier Büchner's Nutschenfilter[1] unentbehrlich (Fig. 14). Der Porcellaneinsatz, der sehr gut aufgeschliffen sein muss, wird mit etwas Fett an der Schliffstelle gedichtet. Auf den Boden des Porcellansiebes legt man eine Scheibe Filtrirpapier, befeuchtet sie, drückt sie sanft an und saugt dabei gelinde. Dann ist das Filter zum Gebrauch fertig; die Verbindung mit der Wasserluftpumpe wird wieder gelöst, das Filter vollgefüllt und nun anfangs sehr vorsichtig gesaugt. Erst wenn sich auf dem Filter ein Kuchen gebildet hat, lässt man die Pumpe voll in Wirksamkeit treten. Der einzige Fehler dieses Nutschenfilters ist, dass man dadurch siedend heisse Flüssigkeiten wegen der Empfindlichkeit des Glasgefässes nicht filtriren kann.

Fig. 14.
Nutschenfilter nach Büchner.
P Aufgeschliffener Porcellaneinsatz; K Klemmschraube.

Fig. 15. Porcellannutschenfilter nach Hirsch.

Fig. 16. Filter nach Hirsch, auf eine Saugflasche mit Gummiring aufgedichtet.

Fig. 17. Filterplatte von Witt.

Für kleinere Substanzmengen dient das Nutschenfilter von Hirsch[2], Fig. 15, welches aus einem Stück gearbeitet ist und mit

[1] Chemikerzeitung 1889, **13**, Nr. 7.
[2] Chemikerzeitung 1888, **12**, 340.

Hülfe eines dicken Gummiringes direkt auf eine starkwandige Erlenmeyerflasche aufgedichtet werden kann (Fig. 16). Diese Porcellanfilter bedürfen allerdings, da sie nicht aus einander zu nehmen sind, einer sehr sorgfältigen Reinigung, wenn man schwerlösliche und namentlich wenn man harzige Substanzen darauf abgesaugt hat; im Uebrigen functioniren sie aber ausgezeichnet und das Einlegen einer Filterscheibe nimmt noch weniger Zeit in Anspruch als die Vorbereitung eines gut anliegenden glatten Filters auf Glastrichter mit Platinconus.

Eine sehr einfache Vorrichtung ist die siebartig durchlöcherte Filterplatte von Witt[1], welche in einen Glastrichter eingesetzt wird (Fig. 17 auf voriger Seite). Diese Platten aus Glas oder Porcellan schliessen aber nicht an jedem Trichter genau an, wodurch die Filtration leicht gestört wird.

Fig. 18. Vorrichtung zum Filtriren sehr kleiner Flüssigkeitsmengen mit der Saugpumpe.

Gerade beim Arbeiten mit organischen Substanzen tritt nicht selten der Fall ein, dass auf ein sehr kleines Volumen eingedampfte, syrupöse Flüssigkeiten filtrirt oder von den darin entstandenen Krystallisationen abgesaugt werden sollen, ohne dass man doch von der sehr concentrirten Lauge einen Tropfen verlieren möchte. Für solche Fälle sei das in Fig. 18 abgebildete Sauggläschen empfohlen, dessen Anwendung ohne Weiteres verständlich sein wird. Man lässt diese Gläschen aus nicht allzu dünnem Glas arbeiten und passt sie lose in einen kleinen runden hölzernen Fuss ein, so dass sie sich zum Entleeren, Ausspülen, Trocknen leicht aus dem Fuss wieder herausnehmen lassen. Der Platinconus wird für diese und andere Zwecke besser nicht nur an der Spitze durchlocht, sondern mit einer grösseren Anzahl kleiner Löcher versehen.

Ueber die Verwendung der Wasserstrahlpumpe zur Vacuumdestillation ist bereits im ersten Theil[2] ausführlicher die Rede gewesen. Es sei desshalb hier nur noch erwähnt, dass der einfachste Vacuumdestillationsapparat, der überhaupt denkbar sein dürfte, aus zwei Fractionskölbchen besteht, die mit einander luftdicht verbunden

[1] Berichte 1886, **19**, 918.
[2] Bender, Präparatenkunde I, 56; vgl. a. Anschütz, Die Destillation unter vermindertem Druck, Bonn 1887.

werden, indem man das lange Ansatzrohr des einen durch den Hals bis in die Kugel des zweiten, als Vorlage dienenden Fractionskölbchens führt. Die Korkverschlüsse dichtet man bei Vacuumdestillationen am besten durch Bepinseln mit einer dicken Collodiumlösung[1]. Zur genaueren Fractionirung im Vacuum bedarf man eines Hempel'schen, mit Glasperlen gefüllten Aufsatzes, falls man nicht die Claisen'schen Fractionskolben[2] vorzieht, die ausserdem die Einführung einer Capillare in die siedende Flüssigkeit[3] sehr erleichtern.

Zum Trocknen von empfindlichen Präparaten bei gewöhnlicher Temperatur bedarf man sehr häufig grosser Vacuumexsiccatoren,

Fig. 19. Vacuumglocke, auf eine matte Glasscheibe aufgeschliffen.

Fig. 20. Vacuumteller aus Metall mit Glasglocke.

welche je nach der Natur des Präparates und der anhaftenden Flüssigkeit mit concentrirter Schwefelsäure, Natronkalk, zur Absorption organischer Flüssigkeiten auch mit Paraffin beschickt werden. Man kann sich der in Fig. 19 abgebildeten Vacuumglocke bedienen; noch bequemer sind aber Vacuumteller aus Metall mit aufgekitteter, in der Mitte durchbohrter Scheibe von mattem Glas, auf welche die sorgfältig aufgeschliffene Glasglocke mit etwas Fett aufgedichtet wird (Fig. 20).

[1] Brühl, Berichte 1891, **24**, 3375.
[2] Claisen, Liebig's Annalen 1893, **277**, 177.
[3] Ueber Siedeverzug vgl. Gernhardt, Berichte 1894, **27**, 964.

5. Ueber die bei organisch-präparativen Arbeiten zu benutzenden Gefässe.

Hinsichtlich der Gefässe muss sich der Organiker an eine viel grössere Mannigfaltigkeit gewöhnen, als sie in analytischen Laboratorien herrscht. Bei grösseren präparativen Arbeiten greift man zu Kesseln und Schalen aus Kupfer, Eisen, Nickel; zu Eimern, Bütten, Fässern aus Metall, Holz oder Papier; zu Schwefelsäureballons, zu thönernen Töpfen und Krügen — lauter Gegenstände, welche der Analytiker schon wegen ihrer profanen Gebrauchsfähigkeit seiner Zwecke nicht für würdig erachtet. Von den Porcellangefässen haben wir den verschliessbaren Porcellantopf mit mehrfach durchbohrtem Deckel bereits als ein sehr wichtiges Hülfsmittel kennen gelernt (Fig. 9, S. 9). Dazu gesellt sich von offenen Gefässen der Porcellanbecher (vgl. *P* auf Fig. 12, S. 11), den man in Grössen von $^1/_4$ l bis 2 l benutzt, und die zum Erhitzen, Eindampfen ausserordentlich bequeme, im Gebrauche fast unverwüstliche Porcellankelle mit Handgriff (Fig. 21).

Fig. 21. Porcellankelle (Inhalt je nach Grösse $^1/_8$ bis 2 l).

Glaskolben mit seitlichem Ansatz (Fig. 22) sind für manche Zwecke sehr bequem. Man verbindet den Ansatz mit einem Rückflusskühler und kann dabei durch den Hals des Kolbens bequem feste Materialien in Stücken oder flüssige durch einen Tropftrichter zugeben.

Die Benutzung metallener Retorten mit aufschraubbarem Deckel ist für manche Zwecke bequem, indessen sind sie nicht unentbehrlich. Gläserne Retorten, namentlich solche aus Kaliglas, halten ebenfalls hohe Erhitzung sehr sicher aus, wenn sie sorgfältig mit einem Lehmüberzug versehen und wieder getrocknet sind.

Fig. 22. Glaskolben mit seitlichem Ansatz.

Grössere Flüssigkeitsmengen fractionirt man besser aus einem Blechgefäss als aus Glas, da sie in Metall viel gleichmässiger sieden. Die überall erhältlichen Weissblechflaschen sind hierfür sehr brauchbar. Auch für höhere Erhitzung, trockene Destillation und dergleichen sind Blechflaschen oft sehr bequem; sie dürfen dann aber nicht gelöthet sein. Solche Flaschen lässt man sich beim Schlosser aus Schwarzblech anfertigen. Schwarzblech lässt sich ohne Anwendung von Loth ganz luftdicht falzen.

Von luftdicht verschlossenen Gefässen sind oben (S. 15) bereits die Vacuumglocken besprochen worden. Diese finden aber nur Verwendung zum rascheren Trocknen der gewonnenen Substanzen. Zur Einleitung von Reactionen sowie auch zur dauernden Aufbewahrung fertiger Präparate braucht man aber häufig Gefässe,

welche einem von innen wirkenden Drucke widerstehen sollen und daher naturgemäss anders beschaffen sein müssen als jene Vacuumglocken. Am einfachsten benutzt man für nicht zu grosse Flüssigkeitsmengen zugeschmolzene Glasröhren, da diese unter allen Umständen eine absolute Garantie gegen Undichtheit des Verschlusses darbieten. Vor dem Füllen verjüngt man das Rohr in der Nähe seines offenen Endes (Fig. 23), um die Operation des Zuschmelzens zu erleichtern, was namentlich bei niedrig siedendem Inhalt nothwendig ist. Noch bequemer sind Röhren von der in Fig. 24 verdeutlichten Form; sie bieten ausserdem den Vortheil, dass ein bereits benutztes, dann geöffnetes Rohr sofort wieder zum Gebrauch fertig ist.

Fig. 23. Einschmelzrohr, in der Nähe des offenen Endes verjüngt.

Grössere Mengen verflüssigter Gase oder niedrig siedender Flüssigkeiten schliesst man, wenn sie bei Zimmertemperatur keinen gar zu starken Druck entwickeln, besser in Flaschen mit flachem Boden und dünnem langen Hals ein, wie sie Fig. 25 im offenen und verschlossenen Zustande zeigt. Zur vorübergehenden Aufbewahrung derartiger Substanzen dient auch die Hofmann'sche Vorlage (Fig. 26), in der sich für kurze Zeit verflüssigte Gase sehr gut halten. Schliesst man aber ein Präparat mehrere Tage in eine solche Vorlage ein, so pflegt sich selbst bei sehr guten Schliffen eine Undichtheit der Hähne bemerkbar zu machen.

Für sehr starke Drucke sind Glasgefässe wegen der Gefahr des Zerspringens wenig geeignet; auch werden die Glasrohre

Fig. 24. Einschmelzrohr mit angesetztem dünneren Rohr.

Fig. 25. Einschmelzflaschen für verflüssigte Gase oder niedrig siedende Flüssigkeiten.

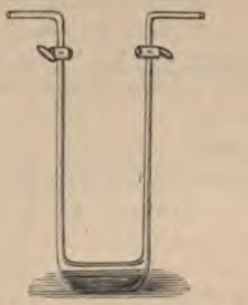


Fig. 26. Hofmann'sche Vorlage.

bei höherer Temperatur nicht nur von concentrirten Säuren, sondern auch von Wasser und von alkalischen Flüssigkeiten so stark ange-

griffen, dass sie nicht mehr als einmal benutzt werden können. Für Erhitzung wässeriger, alkoholischer, ätherischer, ammoniakalischer Flüssigkeiten auf hohe Temperatur, ferner für die Erhitzung von verdünnten oder concentrirten Alkalilaugen oder von Kalischmelzen, kurz für alle nicht sauren Flüssigkeiten sind daher eiserne Druckgefässe den Glasröhren bei weitem vorzuziehen. Ich empfehle für nicht zu grosse Flüssigkeitsmengen besonders eiserne Autoklaven

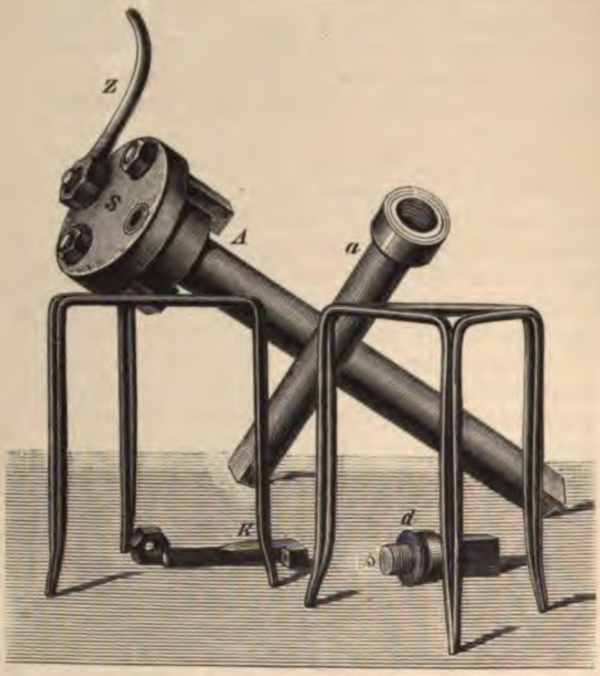


Fig. 27. Autoklaven in Rohrform.

a Kleiner Autoklav von 150 ccm Inhalt; *A* grösserer Autoklav von 250 ccm Inhalt. *s* Einschraubbarer Deckel zu *a*; *d* Dichtungsscheibe von Blei. *S* Deckel, *K* Klammer, *Z* Schraubenschlüssel zu *A*.

in Rohrform (Fig. 27), da sich solche direkt in den für Glasröhren eingerichteten Bombenöfen erhitzen lassen.

Namentlich der in Fig. 28 nochmals abgebildete kleinere dieser beiden Autoklaven ist so bequem zu benutzen und leicht und absolut zuverlässig zu dichten, dass dieser einfache Apparat hier in seinen Abmessungen noch genauer beschrieben werden soll. Das Ausgangsmaterial ist ein patentgeschweisstes schmiedeeisernes Rohr von 22 mm lichter Weite und 31 mm äusserer Weite, also 4½ mm Wandstärke. Dieses ist an einem Ende zugeschweisst und vierkantig gehämmert, innen polirt. Am offenen Ende ist in einer Länge von 30 mm ein Verstärkungsring aufgelegt, so dass hier der äussere Durchmesser 44 mm beträgt. Denselben Durchmesser hat der ein-

schraubbare Deckel. Auf der Dichtungsfläche befinden sich einige schmale concentrische Rinnen. Hierauf legt man einen Dichtungsring aus Bleiblech, schraubt den Deckel lose ein, setzt den Autoklaven aufrecht in ein passendes quadratisches Loch eines Ambosses oder eines im starken Schraubstock festgehaltenen Stückes Eisen und zieht mit einem 1 m langen Schlüssel (Fig. 29) die Schraube sanft an, bis das Blei wachsartig rings aus der Fuge zu quellen beginnt. Ein so vorbereitetes Rohr ist absolut gasdicht und hält jeden im Autoklaven entwickelten Druck — wenn sich nicht etwa Massen von permanenten Gasen bilden — unbedingt aus. Für Temperaturen über 300° wähle ich statt der Bleidichtung einen Ring aus Kupferblech[1]. Bei solcher Kupferdichtung muss man die Schraube erheblich stärker anziehen. Auch sieht man nicht so leicht wie bei dem Blei, wenn der Apparat fertig verschlossen ist; man muss da das Gefühl zu Hülfe nehmen. Wenn man nämlich die Dichtungsstelle während des Anziehens der Schraube ab und zu mit den Fingern anfasst, merkt man deutlich, dass sie plötzlich warm wird. Dann ist das Kupfer geprägt und der Apparat dicht. Ueber diesen Punkt hinaus noch weiter zu schrauben, wäre verkehrt: das Gewinde würde zu stark beansprucht und das Wiederöffnen des Autoklaven unnütz erschwert werden. Sollte übrigens das Oeffnen einmal Schwierigkeiten machen, so lockert man die Schraube am bequemsten dadurch, dass man das Rohrende, in dem sich die Schraubenmutter befindet, einige Minuten der starken Gebläseflamme aussetzt.

Fig. 28. Kleiner Autoklav a in Rohrform, 150 ccm Inhalt. Dichtungsscheibe von Kupfer mit den beim Zuschrauben eingeprägten kreisförmigen Rillen.

Fig. 29. Schraubenschlüssel zum kleinen Röhrenautoklaven (Fig. 27 u. 28). Länge des Schlüssels 1 m. Oeffnung 28 × 28 mm.

6. Ueber Extraction.

Hat man grössere Substanzmengen mit flüchtigen Lösungsmitteln zu extrahiren, so ist es ausserordentlich wichtig, das feste Material auf einer möglichst grossen Oberfläche in nicht zu hoher Schicht zu vertheilen und dafür zu sorgen, dass das Lösungsmittel

[1] Aluminiumblech dürfte sich noch besser eignen, weil es weicher ist.

die Masse gleichmässig durchziehe und nicht etwa einzelne Kanäle aus der im Uebrigen compakten Masse herauslöse. Diesen Anforderungen wird der in Fig. 30—32 abgebildete Extractionsapparat gerecht.

A ist ein kupfernes Gefäss von 16 cm Weite und 5 cm Höhe mit flach conischem Boden, an dessen Spitze sich ein kupfernes Ab-

Fig. 30. Extractionsapparat.
A Abflussrohr für das Extractionsmittel; *D* Eintrittsstelle des dampfförmigen Extractionsmittels; *K* Oeffnung für den Kühler.

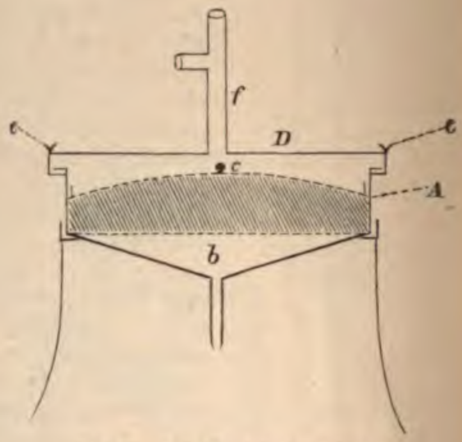


Fig. 31. Extractionsapparat. (Schematischer Durchschnitt.)

flussrohr von 6 mm lichter Weite anschliesst. Ueber dem Boden befindet sich ein Sieb *b* (s. Fig. 31) mit einem feinen Drahtnetz überzogen, worauf die zu extrahirende Substanz gegeben und mit einem etwas gewölbten Kupfersiebblech *c* mit aufwärts gebogenem Rande bedeckt wird. Den Deckel des Apparates bildet eine starke Metallscheibe *D*, die durch vier Klammern *e* an den überstehenden Rand des Apparates befestigt wird — als Dichtung dienen Pappringe oder dünne Asbestschnuren. In der Mitte des Deckels befindet sich ein kupfernes Rohr *f*, welches an seinem oberen Ende einen Vorstoss mit langem Kühler aufzunehmen bestimmt ist und seitlich eine Oeffnung zur Zuführung der Dämpfe der Extractionsflüssigkeit hat. Der ganze Apparat steht auf einem eisernen Dreifuss. Die zur Extraction dienende, niedrig siedende Flüssigkeit befindet sich

Fig. 32. Geöffnete Kapsel des Extractionsapparates.
B Eingelegter Siebboden; *D* Siebdeckel, der direkt auf die Extractionsmasse gelegt wird.

in einem grossen Kolben, der in einem Wasserbade (hölzerner Eimer) durch Dampfeinleiten geheizt wird und mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen ist. Durch die eine Bohrung leitet eine Glasröhre die Dämpfe der Extractionsflüssigkeit zum Kühler; durch die zweite Bohrung geht eine zweimal knieförmig gebogene und zur Spitze ausgezogene Röhre, die als Abflussrohr an den Extractionsapparat angesetzt wird. Durch Verstellen des Abflussrohres — man setzt es der Beweglichkeit halber aus zwei Stücken zusammen — kann man das Niveau im Apparat beliebig einstellen und so die Extraction discontinuirlich in jeder beliebigen Weise reguliren.

Fig. 33. Fittig'sche Saugpipette, in zwei verschiedenen Grössen.

Wie man bemerkt, hat die Kapsel des Extractionsapparates (Fig. 32) eine Form, die an das Princip des Nutschenfilters erinnert. Der auf die Extractionsmasse aufgelegte Siebdeckel (*D* in Fig. 32) bewirkt eine gleichmässige Vertheilung des Lösungsmittels und verhindert, dass die herunterfallenden Tropfen sich in der Mitte mechanisch einen kurzen Weg nach unten bahnen.

Fig. 34. Die beiden Theile der Fittig'schen Saugpipette.

Wenn wässerige Flüssigkeiten wiederholt mit kleinen Mengen organischer Lösungsmittel extrahirt werden sollen, überhaupt wenn geringe Mengen öliger oder ätherischer Flüssigkeiten von wässerigen Lösungen quantitativ zu scheiden sind, bedient man sich, namentlich wenn die organische Flüssigkeit auf der wässerigen schwimmt, in den meisten Fällen statt des Scheidetrichters besser der Fittig-schen Pipette (Fig. 33 und 34). Ein unten geschlossenes Glasrohr passt ziemlich genau in ein etwas weiteres, in eine lange Spitze auslaufendes Rohr und lässt sich darin auf und nieder bewegen, während ein Stück weiten Gummischlauches beide Theile gegen einander abdichtet. Man lernt rasch dieses einfache Instrument mit einer einzigen Hand regieren, so dass man die andere Hand frei hat, um das Gefäss zu halten, in welchem man die abgehobene Flüssigkeit auffangen will.

7. Entwickelung, Wägung und Absorption von Gasen.

Indem ich bezüglich der sonstigen Einrichtungen zum Entwickeln von Gasen auf eine frühere Zusammenstellung [1] sowie auf den anorganischen Theil dieser Präparatenkunde [2] verweise, sei hier eine Einrichtung zur Entwickelung von Gasen aus zwei Flüssig-

Fig. 35. Salzsäureentwickelungsapparat.
T Tropftrichter mit concentrirter Schwefelsäure, *E* Quecksilberverschluss, *K* Kugelrohr mit etwas Wasser, *S* Gummistopfen zum Ablassen der verbrauchten Säure.

keiten beschrieben, welche die von Bender an den bisherigen Apparaten mit Recht gerügten Uebelstände [3] nicht zeigt. Die Einrichtung (Fig. 35) besteht im Wesentlichen aus einem Kipp'schen Apparat und einem Hahntrichter mit Quecksilberverschluss. Um z. B. Salzsäuregas zu entwickeln, bringt man in den Kipp'schen Apparat rohe Salzsäure und lässt aus dem Hahntrichter *T* concen-

---

[1] Erdmann, Anleitung zur Darstellung chemischer Präparate (Frankfurt, Bechhold, 1891), S. 68—71.
[2] Bender, Präparatenkunde I, 68—83.
[3] Präparatenkunde I, 75.

trirte Schwefelsäure zutropfen. In der mittleren Kugel des Kipp-schen Apparates befindet sich zweckmässig etwas Bimsstein. Die Hähne h_1 und h_2 regeln die Erzeugung und den Verbrauch des Gases. Der Quecksilberverschluss E verhindert das Austreten des Gases durch den Tropftrichter. Entwickelt sich mehr Gas, als verbraucht wird, so drückt das Gas die Salzsäure in die obere Kugel des Kipp'schen Apparates und das Zutropfen der Schwefelsäure hört auf. Wenn der Apparat nahezu erschöpft ist, entwickelt sich mitunter auch etwas Gas in der oberen Kugel des Kipp'schen Apparates. Um dadurch selbst bei unvorsichtiger Handhabung des Apparates nicht belästigt zu werden, füllt man in das Kugelrohr K etwas Wasser zur Absorption dieser Salzsäuredämpfe.

Fig. 36. Grössere Abbildung des Quecksilberverschlusses zum Salzsäureentwickelungsapparat.
Q Quecksilber, S Schwefelsäure.

Fig. 37. Gefäss zur Wägung von Gasen.

Fig. 38. Kugelrohr zum Einleiten von Gasen in Flüssigkeiten.

Derselbe Apparat kann natürlich zur Entwickelung von Schwefeldioxyd oder Stickstofftrioxyd dienen, wenn man ihn mit ölförmigem Natriumdisulfit bezw. mit 20 %iger Natriumnitritlösung beschickt.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts von Gasen zur Controlle ihrer Reinheit kann man in Ermangelung besonderer Apparate mit leidlicher Genauigkeit in einem aus sehr dünnem Glase vor der Lampe geblasenen Gefäss von vorstehender Form (Fig. 37) und etwa 200 ccm Inhalt ausführen. Dieser möglichst leicht gearbeitete Apparat wird mit dem Gase gefüllt und, nachdem die beiden Röhrchen mit kleinen Gummiverschlüssen versehen sind, sofort gewogen. Findet man das Gewicht G, während der Apparat mit Luft gefüllt G_0 Gramm wiegt, so ist das Moleculargewicht des untersuchten Gases

$$M = 28{,}88 + 22320 \frac{G - G_0}{J},$$

worin J den Inhalt des Gefässes in Cubikcentimetern bedeutet. Diese

Zahl kann zur Reduction auf 0° und Normaldruck noch mit $1 + \alpha t$ und mit $\frac{760}{b}$ multiplicirt werden.

Bei der Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten ist es von grosser Wichtigkeit, sie in möglichst feiner Vertheilung einwirken zu lassen, da man sonst häufig sehr grosse Verluste an Gas erleidet. Das in Fig. 38 (vorige Seite) abgebildete Kugelrohr leistet hier vorzügliche Dienste, indem durch die feinen Oeffnungen der Glaskugel erzielt wird, dass das Gas in Form sehr kleiner Bläschen auftritt und in sehr innige Berührung mit der Absorptionsflüssigkeit kommt.

B. Kohlenwasserstoffe und ihre Halogenderivate.

Methan.

$CH_4 = 15,97.$

Synonyma: Sumpfgas, Grubengas, Formen, Methylwasserstoff (Methan).

Litteratur: Dumas, Liebig's Ann. 1840, **33**, 181; C. A. Brinley, American Chem. Journ. 1872, **2**, 328; Schorlemmer, Chem. N. 1874, **29**, 7.

Ausgangsmaterialien: Krystallisirtes Natriumacetat, Aetznatron, gebrannter Marmor.

Darstellung.

In einer geräumigen Schale aus Nickel oder Eisen (2—3 l Inhalt) löst man 750 g Aetznatron in 800 ccm siedendem Wasser auf und giebt unter ständigem Umrühren mit einem Metallspatel 750 g krystallisirtes Natriumacetat zu. Sobald das Salz in Lösung gegangen ist, rührt man 1250 g grob gepulverten gebrannten Marmor ein und erhitzt das körnige Gemisch auf einem Volhard'schen Gasofen bis zur völligen Trockenheit. Dann füllt man es noch heiss in eine 2 l haltende Flasche aus Schwarzblech und setzt in den Hals dieser Flasche mit Hülfe von Asbestschnur und Gypsbrei ein gebogenes Glasrohr luftdicht ein.

Nun wird allmählich stärker, schliesslich bis zur eben beginnenden Rothgluth erhitzt, indem man die Flammen so regelt, dass eine gleichmässige Gasentwickelung eintritt.

Das entwickelte Methan leitet man zunächst durch ein leeres, in kaltem Wasser stehendes Gefäss, in dem sich noch etwas Wasser condensirt, dann durch eine Waschflasche mit concentrirter Schwefelsäure, eine zweite Waschflasche mit rauchender Schwefelsäure (20 % SO_3) und endlich noch durch einen Cylinder, der mit concentrirter Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthält. Das so vom Aethylen befreite und getrocknete Methan kann direkt der Verbrauchsstelle

zugeführt oder in einem Gasometer aufgesammelt werden. Die Ausbeute beträgt 125 l.

Die Reinheit des Gases ist von der gleichmässigen Erhitzung abhängig; werden einzelne Theile der Blechflasche überhitzt, so mischt sich dem Methan mehr oder weniger Wasserstoff bei.

Wenn man darauf Werth legt das Methan absolut wasserstofffrei zu erhalten, so wird es sich in jenem Falle empfehlen das Gas zum Schluss noch durch ein mit Palladiumasbest (s. Theil I, 519), beschicktes auf 100° erhitztes Rohr zu leiten.

Vorgang.

$$2\,CH_3\text{-}COONa + 2\,Na(OH) = Na_2CO_3 + 2\,CH_4.$$

Saure Gase können sich bei dem grossen Ueberschuss von Alkali natürlich nicht entwickeln. Eine kleine Menge von Aethylen, die sich als Nebenprodukt bildet, wird durch die Schwefelsäure zurückgehalten.

$$C_2H_4 + H_2SO_4 = C_2H_5 \,.\, SO_4H.$$

Prüfung.

Das Methan sei farb- und geruchlos und brenne mit blasser, nicht leuchtender Flamme.

Fülle einen genau tarirten, leichten Glasballon von beistehender Gestalt und etwa 100 ccm Inhalt mit dem Gase an und wäge, nachdem die Oeffnungen mit Kautschukkappen verschlossen sind, wieder, um das spec. Gew. des Gases zu bestimmen. 1 l reinen Methans bei 0° und 760 mm Druck wiegt 0,7157 g. Auf Luft bezogen, beträgt das spec. Gew. des Methans 0,559. Durch Bromwasser, sowie auch durch ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure lässt sich reines Methan beliebig lange durchleiten, ohne dass eine Entfärbung oder sonstige Veränderung dieser Flüssigkeiten eintritt (Unterschied von ungesättigten Kohlenwasserstoffen). Geringe Beimengungen von Wasserstoff sind nur durch die eudiometrische Analyse festzustellen: Ein Volumen reines Methan giebt nach der Explosion mit überschüssigem Sauerstoff oder überschüssiger Luft eine Contraction von genau zwei Volumina, nach Absorption der Kohlensäure eine weitere Contraction von einem Volumen.

Chlormethyl.

$$CH_3Cl = 50{,}3.$$

Synonyma: Methylchlorid, salzsaurer Holzgeist (Chlormethan).

Litteratur: Dumas u. Peligot, Liebig's Ann. 1835, **15**, 17; Berthelot, Ann. chim. phys. 1858, [3] **52**, 97; Groves, Liebig's Ann. 1874, **174**, 378;

Vincent, Jahresber. **1878**, 1135; Regnault, Jahresber. **1863**, 64; Forcrand und Villard, Bulletin 1889, **51**, 39.

Ausgangsmaterialien: Methylalkohol, Chlorzink.

Requisiten: Salzsäureentwickelungsapparat (vgl. S. 22); flüssige Kohlensäure.

Darstellung (nach Groves).

400 g Methylalkohol werden mit 200 g Chlorzink in einem mit Gaseinleitungsrohr und Rückflusskühler verbundenen Kolben auf dem Wasserbade erhitzt und ein kräftiger Strom von trockenem Salzsäuregas eingeleitet. Das aus dem Kühler entweichende Gas wird mit Wasser von Salzsäure und Alkohol befreit, durch ein Chlorcalciumrohr getrocknet und in einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Aether verdichtet. Alkohol nimmt grosse Mengen des Gases auf; die Lösung giebt beim Eintropfen in Wasser das Gas wieder in regelmässigem Strome ab.

Vorgang.

$$CH_3OH + HCl = CH_3Cl + HOH.$$

Prüfung.

Chlormethyl bilde ein farbloses, ätherisch riechendes Gas, welches bei $-23{,}7^0$ unter Normaldruck siede und bei $17{,}9^0$ das spec. Gew. 0,9197 zeige (0,9523 bei 0^0). Angezündet brenne es mit grün gesäumter Flamme.

Brommethyl.

$CH_3Br = 94{,}73$.

Synonyma: Methylbromid, Monobrommethan (Brommethan).

Litteratur: Bunsen, Liebig's Ann. 1843, **46**, 44; Pierre, Liebig's Ann. 1845, **56**, 146; Merrill, Journ. prakt. Chem. 1878, [2] **18**, 293; E. Schmidt, Liebig's Ann. 1892, **267**, 265.

Die in der Litteratur angegebenen Methoden beruhen alle auf der Umsetzung des Broms mit Methylalkohol und Phosphor, sind kostspielig, gefährlich und nach keiner Richtung empfehlenswerth. Namentlich bei Verwendung von rothem Phosphor, der nicht sofort mit dem zutropfenden Brom reagirt, treten häufig Explosionen ein.

Ausgangsmaterialien: Methylalkohol, Bromkalium.

Darstellung.

218 ccm englische Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,835 werden zu 150 ccm Methylalkohol in einer Schale unter kräftigem Umrühren schnell zugegeben. Nach dem Erkalten fügt man, wieder unter sorgfältigem Umrühren, 150 ccm Eiswasser zu und giebt die Mischung zu 200 g Bromkalium, die sich in einem Kolben von 2 l Inhalt befinden. Der Kolben wird mit einem dreifach durchbohrten Kork geschlossen, der ein Steigrohr, ein Thermometer und einen mit Rückflusskühler versehenen Vorstoss trägt. Man erwärmt gelinde auf den kleinen Flammen eines Gasofens.

Das gasförmig entwickelte Methylbromid gelangt durch ein an das obere Ende des Kühlers angesetztes abwärts führendes Rohr in ein mit gebranntem Marmor beschicktes Trockenrohr und wird sodann in einer sorgfältig hergestellten Kältemischung aus Eis und Kochsalz verdichtet.

Vorgang.

$$CH_3.OH + H_2SO_4 = CH_3.O.SO_3H + H_2O.$$
$$CH_3.O.SO_3H + KBr = CH_3.O.SO_3K + HBr.$$
$$CH_3.O.SO_3K + HBr = CH_3Br + KHSO_4.$$

Prüfung.

Brommethyl bilde eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehm ätherischem, etwas an Chloroform erinnerndem Geruch und brennendem Geschmack. Es siede bei 4,5° und zeige bei 0° das spec. Gew. 1,732.

Methylenbromid.

$CH_2Br_2 = 173,5.$

Synonyma: Methenbromid (Dibrommethan).

Litteratur: Butlerow, Liebig's Ann. 1859, **111**, 251; Bolas u. Groves, Berichte 1870, **3**, 509; L. Henry, Ann. chim. phys. 1883, [5] **30**, **268**; Perkin, Journ. of chem. Soc. 1884, **45**, 520; Höland, Liebig's Ann. 1887, **240**, 228; Gustavson, Journ. russ. chem. Ges. 1891, **23**, **255**.

Ausgangsmaterialien: Methylenjodid, Brom.

Darstellung (nach Henry).

100 g Methylenjodid werden mit Wasser übergossen und 40 ccm Brom zugegeben. Unter bedeutender Wärmeentwickelung vollzieht sich die Umsetzung, das gebildete Bromjod entfernt man durch

Waschen mit Kalilauge, das zurückbleibende Oel wird getrocknet und destillirt.

Ausbeute: 62 g (statt 65 g).

Vorgang.

Nach der den obigen Mengenverhältnissen entsprechenden Reaction:

$$CH_2J_2 + Br_4 = CH_2Br_2 + 2BrJ$$

erhält man ein von anderen Substitutionsprodukten vollkommen freies Präparat.

Prüfung.

Methylenbromid bilde eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die unter einem Druck von 756 mm bei 98,5° siedet (die ganze Quecksilbersäule im Dampf). Bei 0° ist das spec. Gew. = 2,493. Methylenbromid bleibt noch bei −12° flüssig; sein Geruch ist angenehm chloroformartig.

Bromoform.

$CHBr_3 = 252,25.$

Synonyma: Methinbromid (Tribrommethan).

Litteratur: Loewig, Liebig's Ann. 1832, **3**, 295; Dumas, Liebig's Ann. 1835, **16**, 165; Cahours, Liebig's Ann. 1847, **64**, 351; Hermann, Liebig's Ann. 1855, **95**, 211; Günther, Jahresber. **1887**, 741, Arch. Pharm. 1887, [3] **25**, 375.

Ausgangsmaterialien: Aceton, Brom.

Darstellung (nach Günther).

In einen weithalsigen Kolben, der auf einem Strohkranz in einem auf 50° erwärmten Wasserbade steht, bringt man 60 ccm Aceton und 300 ccm einer 20%igen Sodalösung (wasserhaltiges Salz). Man verschliesst den Kolben mit einem dreifach durchbohrten Kork, welcher ein Steigrohr, einen bis unter das Niveau der Flüssigkeit reichenden Hahntrichter mit Tropfenzähler und ein kurzes Glasrohr trägt; letzteres ist mit einem Gummischlauch verbunden, welcher zu einer mit Natronlauge gefüllten Flasche führt und durch einen Quetschhahn abgeschlossen werden kann. Der Hahntrichter wird mit etwa 150 ccm Brom beschickt, welches man allmählich unter Umschütteln in die warme alkalische Flüssigkeit eintropfen lässt, wobei sich bald unter Trübung Bromoform abscheidet. Sobald das Brom von der Lösung nicht mehr entfärbt wird, lässt man gleichzeitig durch das zweite Zulaufrohr concentrirte Natronlauge ein-

tropfen mit der Vorsicht, dass die Flüssigkeit nie zu stark alkalisch wird. Es lässt sich dies daran controlliren, dass beim Abstellen des Natronzulaufs die Flüssigkeit sofort wieder die Farbe des Broms annimmt.

Die Temperatur muss constant auf 50° gehalten werden. Man wäscht das gebildete Bromoform mit Wasser, entwässert mit Chlorcalcium, schüttelt mit concentrirter Schwefelsäure und rectificirt im Kohlensäurestrome.

Vorgang.

Als Zwischenprodukt der Acetonspaltung dürfte das bisher unbekannte Tribromaceton auftreten:

$$CH_3COCH_3 + 6Br = CH_3CO.CBr_3 + 3HBr;$$
$$CH_3CO.CBr_3 + NaOH = CH_3COONa + CHBr_3.$$

Prüfung.

Bromoform bilde eine farblose, unter Normaldruck bei 150,5° siedende Flüssigkeit von süssem, chloroformartigem Geruch, die bei 2,5° erstarrt und bei 0° das spec. Gew. 2,834 zeigt. Bei Gegenwart von Wasser siedet es bedeutend niedriger.

Tetrabromkohlenstoff.

$CBr_4 = 331,0.$

Synonyma: Bromkohlenstoff, Perbrommethan (Tetrabrommethan).

Litteratur: Bolas u. Groves, Zeitschr. f. Chem. **1870**, 441; **1871**, 432; Liebig's Ann. 1871, **156**, 60; Schaeffer, Berichte 1871, **4**, 366; Habermann, Liebig's Ann. 1873, **167**, 174; Gustavson, Liebig's Ann. 1874, **172**, 176; Gustavson, Journ. russ. chem. Ges. 1881, **13**, 48; Hamilton, Journ. of chem. Soc. 1881, **39**, 48; Höland, Liebig's Ann. 1887, **240**, 238; Wallach, Liebig's Ann. 1893, **275**, 147.

Bromkohlenstoff findet sich neben Bromoform als Verunreinigung in dem käuflichen Brom, und zwar wohl nicht nur wenn dasselbe aus Seepflanzen hergestellt worden ist (Hamilton); vielleicht würde daher bei der Bromfabrikation Bromkohlenstoff als Nebenprodukt zu gewinnen sein, worüber bisher keine näheren Angaben vorliegen.

Ausgangsmaterialien: Terpineol (s. unten), Kaliumpermanganat, Brom.

Darstellung.

50 g Terpineol werden mit einer Lösung von 100 g Kaliumpermanganat in 2 l Wasser durchgeschüttelt, wobei sich die Oxydation rasch unter spontaner Erwärmung vollzieht. Man filtrirt vom ausgeschiedenen Superoxyd ab und giebt in der Kälte so lange alkalische Bromlösung zu, als noch ein dicker käsiger Niederschlag

entsteht. Die alkalische Bromlösung bereite man, indem man je 200 ccm Brom in dünnem Strahl unter Umschütteln und Kühlung mit Eiswasser in 2 l Natronlauge von 20% (spec. Gew. 1,225) einlaufen lässt. Nachdem sich der Tetrabromkohlenstoff als schwerer Niederschlag abgesetzt hat, zieht man die Hauptmenge der alkalischen Lauge mit einem Heber ab und treibt aus dem Rückstand den Tetrabromkohlenstoff mit Wasserdampf unter Anwendung eines weiten Kühlrohres über.

Vorgang.

Durch das Permanganat wird das Terpineol zu einer noch nicht genauer untersuchten Verbindung $C_{10}H_{20}O_3$ oxydirt, welcher die Eigenschaft zukommt, mit alkalischer Bromlösung nicht Bromoform, sondern sofort Tetrabromkohlenstoff zu bilden.

Prüfung.

Tetrabromkohlenstoff bildet ausserordentlich flüchtige Krystalle, die bei 92—93° schmelzen und bei 191° sieden. Leicht löslich in Alkohol, wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser wieder gefällt.

Methylenjodid.

$CH_2J_2 = 267,05.$

Synonyma: Methenjodid (Dijodmethan).

Litteratur: Butlerow, Ann. chim. phys. 1858, [3] **53**, 313; Hofmann, Liebig's Ann. 1860, **115**, 267; Lieben, Zeitschr. f. Chem. **1868**, 712; Baeyer, Berichte 1872, **5**, 1095; P. Cazeneuve, Berichte 1884, **17**, Ref. 134.

Ausgangsmaterialien: Jodoform, Jodwasserstoffsäure, weisser Phosphor.

Darstellung (nach Baeyer).

In einen Kolben von 1 l Inhalt mit seitlichem Ansatz bringt man 120 ccm Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° (57% JH) und 50 g Jodoform, verschliesst mit einem Kautschukstopfen und erhitzt zum Sieden. Das seitliche Ansatzrohr führt zu einem möglichst weiten Kühler, dessen oberes Ende mit zwei Waschflaschen in Verbindung steht, die, mit wenig Wasser beschickt, zur Absorption der gebildeten Jodwasserstoffsäure dienen und in der aus der Figur ersichtlichen Weise zusammengestellt sind. Wenn die Reaction unter Freiwerden von Jod begonnen hat, trägt man unter Lüftung des Gummistopfens vorsichtig und in sehr kleinen Stücken 1,5 g weissen Phosphor ein. Sobald nach längerem Kochen sich die Flüssigkeit nicht mehr braun färbt, setzt man wieder auf einmal 100 g Jodoform und

allmählich die entsprechenden 3 g Phosphor zu, erhitzt bis zur Vollendung der Reaction und fährt mit dem Jodoform- und Phosphorzusatz fort, bis 450 g Jodoform und 13,5 g Phosphor eingetragen sind. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, wäscht die schwere Oelschicht im Scheidetrichter noch einmal mit Wasser, trocknet mit festem Kaliumcarbonat und destillirt unter vermindertem Druck.

Vorgang.

$$CHJ_3 + HJ = CH_2J_2 + J_2.$$

Das freiwerdende Jod wird durch den Phosphor wieder zu Jodwasserstoff reducirt.

Prüfung.

Methylenjodid bilde eine gelbliche, ölige Flüssigkeit, die unter Normaldruck bei 180—182° mit geringer Zersetzung siedet und bei + 5° das spec. Gew. 3,342 hat. Es riecht chloroformartig, erinnert aber im Geruch auch etwas an Jodäthyl und schmeckt süss. Glas benetzt die Flüssigkeit nur sehr unvollkommen. Bei + 2° erstarrt es zu einer blätterig krystallinischen Masse, die bei + 5° schmilzt.

Tetrajodkohlenstoff.

$CJ_4 = 518,1.$

Synonyma: Jodkohlenstoff, Kohlenstofftetrajodid, Perjodmethan (Tetrajodmethan).

Litteratur: Gustavson, Compt. rend. 1874, 78, 1126; Liebig's Ann. 1874, 172, 173; Moissan, Compt. rend. 1890, 112; Compt. rend. 1891, 118, 20; Spindler, Liebig's Ann. 1885, 231, 264.

Ausgangsmaterialien: Tetrachlorkohlenstoff, amorphes Bor, Jod und rother Phosphor, wasserfreies Jodcalcium.

Darstellung.

Trockenes amorphes Bor, welches man am bequemsten nach Gattermann[1] aus Borax und Magnesiumpulver herstellt, wird in einen Kolben gefüllt und in einem Oelbade bei 200° unter Ueberleiten trockenen Wasserstoffs erhitzt, um die letzten Spuren von Feuchtigkeit zu entfernen. Nach dem Erkalten füllt man 8 g Bor in ein Rohr aus Kaliglas (Verbrennungsrohr), vertheilt das Pulver gleichmässig in der Röhre und leitet einen Strom von Jodwasserstoffsäure darüber, welchen man aus 350 g Jod mit Phosphor

[1] Berichte 1889, 22, 195; Bender, Präparatenkunde I, 338.

in bekannter Weise[1] entwickelt und durch ein mit porösem Jodcalcium gefülltes Rohr sorgfältig von jeder Spur von Feuchtigkeit befreit hat. Sobald das Rohr mit dem Gase angefüllt ist, erhitzt man das Rohr in einem Glaser'schen Verbrennungsofen bis zum eben beginnenden Weichwerden des Kaliglases. Zunächst geht etwas dampfförmiges Jod über, welches man entweichen lässt; dann verbindet man das Ende des Verbrennungsrohres mit Hülfe von Asbestschnur luftdicht mit einer geräumigen, tubulirten, absolut trockenen Vorlage. In dieser Vorlage verdichtet sich nun dreifach Jodbor BJ_3 in purpurrothen, noch etwas freies Jod enthaltenden Krystallen, während aus einem in den Tubus der Vorlage eingesetzten Röhrchen fast reines Wasserstoffgas entweicht. Nachdem alles Bor aufgebraucht ist, unterbricht man den Jodwasserstoffstrom und bringt den Inhalt der Vorlage möglichst rasch in ein trockenes grosses Einschmelzrohr aus leicht schmelzbarem Glase von $^1/_4$ l Inhalt. Man spült mit 200 ccm trockenem, reinen Tetrachlorkohlenstoff nach, schmilzt das Rohr zu, erhitzt es zwei Stunden lang auf 80—85° und lässt über Nacht erkalten. Das Rohr ist dann mit einem Brei rother Krystalle von Jodkohlenstoff angefüllt, welche man absaugt, mit wenig Tetrachlorkohlenstoff auswäscht und im Vacuum über Paraffin und Natronkalk trocknet. Das trockene Produkt wird in einer Reibschale mit Natriumdisulfitlösung verrieben, wobei beigemengtes Jod in Lösung geht und der Tetrajodkohlenstoff sich heller färbt. Man saugt ihn ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet im Vacuum über Natronkalk und Schwefelsäure. Besonders schön krystallisirt erhält man das Produkt, wenn man es in einem evacuirten und zugeschmolzenen Kolben auf dem Wasserbade erhitzt. Der Tetrajodkohlenstoff sublimirt dabei sehr langsam in durchsichtigen hellrubinrothen Krystallen. Die Ausbeute entspricht nach Moissan, wenigstens was die Umsetzung von Borjodid mit Tetrachlorkohlenstoff anbetrifft, nahezu der theoretischen. Aus 8 g Bor sollten der Theorie nach 260 g Tetrajodkohlenstoff entstehen.

Vorgang.

$$4\,BoJ_3 + 3\,CCl_4 = 3\,CJ_4 + 4\,BoCl_3.$$

Das gebildete Borchlorid (Siedep. 18°) bleibt in dem überschüssigen Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Bei allen Operationen ist völliger Ausschluss von Wasser die erste Vorbedingung zum Gelingen, da sich die Halogenverbindungen des Bors mit der Feuchtigkeit der Luft sofort zersetzen.

Prüfung.

Tetrajodkohlenstoff bildet rubinrothe reguläre Octaeder. Sein spec. Gew. betrage bei 20° 4,32.

---

[1] Bender, Präparatenkunde I, 116.

Tetrajodkohlenstoff zersetzt sich beim Erhitzen an der Luft. Durch Jodwasserstoffsäure oder beim Kochen mit Wasser entsteht Jodoform.

Acetylen.

$C_2H_2 = 25,9.$ CH≡CH.

Synonyma: Klume (Aethin).

Litteratur: E. Davy, Liebig's Ann. 1837, **23**, 144; Sawitsch, Jahresber. **1861**, 646; Wöhler, Liebig's Ann. 1862, **124**, 220; Berthelot, Ann. chim. phys. 1863, [3] **67**, 52; 1866, [4] **9**, 413; 1868, [4] **13**, 143; Kletzinsky, Zeitschr. f. Chem. **1866**, 127; Fittig ibid.; Rieth, Zeitschr. f. Chem. **1867**, 599; Wilde, Berichte 1874, **7**, 352; Sabanejew, Liebig's Ann. 1875, **178**, 111; Berthelot, Ann. chim. phys. 1877, [5] **10**, 365; Cazeneuve, Bulletin 1892, [3] **7**, 70; Maquenne, Compt. rend. 1892, **115**, 558; C. H. Keiser, American chem. Journ. **14**, 285.

Ausgangsmaterialien: Magnesiumpulver, Baryumcarbonat, Retortenkohle.

Requisiten: Eiserne Flasche.

Darstellung.

26 g Baryumcarbonat, 10,5 g Magnesiumpulver, 4 g ausgeglühte Retortenkohle werden in einer eisernen Flasche von 700 ccm Inhalt, die mit einem 30 cm langen und 2 cm weiten Rohr versehen ist, in einen rothglühenden Ofen gebracht. Nach einigen Minuten tritt die Reaction:

$$BaCO_3 + 3Mg + C = BaC_2 + 3MgO$$

unter Funkensprühen ein. Die Flasche wird dann aus dem Ofen genommen und, nachdem das Rohr luftdicht verschlossen ist, durch Aufspritzen von Wasser rasch abgekühlt. Das graue, amorphe, poröse Produkt wird durch Auftröpfeln von Wasser zerlegt, wobei sich Acetylen entwickelt, welches bis auf eine Beimengung von 2—3 % Wasserstoff rein ist. Ausbeute: 5,2—5,4 l aus 100 g Rohprodukt.

Vorgang.

$$BaC_2 + H_2O = C_2H_2 + BaO.$$

Prüfung.

Unangenehm riechendes, giftiges Gas, brennt mit stark russender Flamme. 1 l des Gases wiege[1] bei 15° unter Normaldruck 1,102 g (Gewicht bei 0° 1,162 g; Gasdichte 0,898, bezogen auf Luft = 1).

Erzeugt beim Einleiten in ammoniakalische Kupferchlorür- oder Silberlösung einen rothbraunen resp. gelblichen, in trockenem Zustande explosiven Niederschlag (C_2Cu_2 und C_2Ag_2, Keiser).

[1] Vgl. S. 23.

Aethan.

$C_2H_6 = 29,9$. CH_3-CH_3.

Synonyma: Aethylwasserstoff, Dimethyl (Aethan).

Litteratur: Frankland, Liebig's Ann. 1849, **71**, 203; 1853, **85**, 360; 1885, **95**, 53; Schützenberger, Zeitschr. f. Chem. **1865**, 703; Kolbe, Lehrbuch **1**, 234; Köhnlein, Berichte 1883, **16**, 562; Gladstone u. Tribe, Journ. of chem. Soc. 1884, **45**, 154.

Ausgangsmaterialien: Jodäthyl, Aluminiumchlorid.

Darstellung.

Das Präparat lässt sich nach Köhnlein aus Aethyljodid (9 g) und Aluminiumchlorid (2,6 g) in ebenderselben Weise wie unten bei Propan beschrieben ist, darstellen.

Hierbei ist besonders auf den starken Druck zu achten, welchen das eingeschlossene Gas auf die Wandungen der Einschliessröhren ausübt. Trotz dieser Schwierigkeit dürfte die Methode von Köhnlein die beste zur Darstellung ganz reinen Aethans sein.

Prüfung.

Aethan ist ein farb- und geruchloses Gas, welches bei $+ 4^0$ unter 46 Atmosphären Druck flüssig wird. Brennt mit blasser, kaum leuchtender Flamme und besitzt nach Frankland nur halb so viel Leuchtkraft als Aethylen. Sein spec. Gew. beträgt 1,036, bezogen auf Luft = 1.

Chloräthyl.

$C_2H_5Cl = 64,3$. $CH_3 . CH_2Cl$.

Synonyma: Aethylchlorid, salzsaurer Weingeist (Chloräthan).

Litteratur: Geuther, Zeitschr. f. Chem. **1871**, 147; Groves, Liebig's Ann. 1874, **174**, 372; Krüger, Journ. prakt. Chem. 1876, [2] **14**, 195.

Ausgangsmaterialien: Chlorzink; 95%iger Alkohol.

Requisiten: Ein Apparat zur Entwickelung von Chlorwasserstoff; Eis.

Darstellung I.

Man übergiesst in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben 250 g Chlorzink mit 500 ccm 95%igem Alkohol und erhitzt die Lösung auf dem Wasserbade zum Kochen. Durch ein bis nahe zum Boden des Kolbens reichendes Rohr leitet man nun einen leb-

haften Strom von Chlorwasserstoffgas, welches man durch Schwefelsäure getrocknet hat, ein. Das Salzsäuregas wird sofort vollständig absorbirt. Zunächst wird die alkoholische Lösung, die durch eine weisse Verbindung (Zinkoxychlorid) getrübt war, klar; dann vergeht noch kurze Zeit, bis eine lebhafte Entwickelung von Chloräthyl beginnt. Das Gas passirt zunächst eine, an das obere Ende des Rückflusskühlers sich anschliessende Waschflasche mit Wasser, wo es von Salzsäure befreit wird, und wird danach in zwei mit je 500 ccm 95%igen Alkohols beschickten Woulff'schen Flaschen, die durch kaltes Wasser abgekühlt sind, aufgefangen. Beim Erwärmen dieser alkoholischen Lösung gewinnt man leicht Chloräthyl, welches nach dem Waschen mit concentrirter Schwefelsäure vollkommen rein und trocken ist.

Darstellung II.

(Chloräthyl als Nebenprodukt bei der Darstellung von Aethoxalylchlorid.)

Zur Gewinnung des bei der Darstellung von Aethoxalylchlorid (siehe unten) auftretenden Chloräthyls leitet man das aus dem oberen Ende des Rückflusskühlers entweichende Gas durch zwei Waschflaschen, deren erste mit Wasser, die zweite mit concentrirter Schwefelsäure beschickt ist, und verdichtet es in einer mit Kältemischung gekühlten Vorlage oder absorbirt es durch kalten Alkohol, wie bei Darstellung I beschrieben.

Vorgang.

ad I. $C_2H_5OH + HCl = C_2H_5Cl + H_2O$.

Die höheren Homologen des Chloräthyls, die aus dem nie fehlenden Fuselöl stammen, werden durch den Alkohol, worin man das Chloräthyl zunächst auffängt, vollkommen zurückgehalten.

ad II.
$$\begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + PCl_5 = \begin{array}{l} CCl_2.OC_2H_5 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + POCl_3.$$

Dichlorglycolsäurediäthylester.

$$\begin{array}{l} CCl_2.OC_2H_5 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CO.Cl \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + C_2H_5Cl.$$

Aethoxalylchlorid.

Prüfung.

Chloräthyl bilde eine wasserhelle Flüssigkeit, die bei 12,5° siede und bei 0° das spec. Gew. 0,921 zeige. Es brennt mit grüngesäumter Flamme, ist sehr wenig löslich in Wasser, leicht dagegen in Alkohol. 100 Theile 95%igen Alkohols lösen bei 21° 48,3 Theile Chloräthyl.

Bromäthyl.

$C_2H_5Br = 108,7. \quad CH_3\text{-}CH_2Br.$

Synonyma: Aethylbromid (Bromäthan).

Litteratur: Serullas, Ann. chim. phys. 1827, [2] **34**, 99; Loewig, Liebig's Ann. 1832, **3**, 288; Robin, Jahresber. **1851**, 508; de Vrij, Jahresber. **1857**, 441; Regnault, Jahresber. **1860**, 39; **1863**, 70; Tawildarow, Liebig's Ann. 1875, **176**, 12; Wagner's Jahresber. **1878**, 538; Dingler's Journal 1878, **229**, 284; Lescoeur, Bulletin 1878, **29**, 483; Bertrand u. Finot, Bulletin 1880, **34**, 28; Pawlewski, Berichte 1883, **16**, 2633; Gustavson, Journ. russ. chem. Ges. 1884, **16**, 95; Perkin, Journ. prakt. Chem. 1885, [2] **31**, 497; R. Schiff, Berichte 1886, **19**, 563; Weegmann, Zeitschr. phys. Chem. 1888, **2**, 234; Rabuteau, Bulletin 1893, **10**, 95; Erdmann, Anleitung zur Darstellung chem. Präparate, S. 27; B. Fischer, Neuere Arzneimittel, S. 67; Riedel, Berichte 1891, **24**, Ref. 105; Chem.-Ztg. **1890**, 1265; D. P. 52982 vom 24. Okt. 1889, Kl. 12.

Das Präparat wird immer noch häufig unter Verwendung von Phosphor hergestellt. Diese Methode ist nicht nur unbequem und kostspielig, sondern liefert überdies unreine, übelriechende und giftige Produkte, indem der meist sehr beträchtliche Gehalt des käuflichen Phosphors an Arsen und Schwefel zur Bildung organischer Schwefel- und Arsenverbindungen Veranlassung giebt.

Ausgangsmaterialien: Alkohol, Bromkalium.

Darstellung.

Zu 1090 ccm 96%igen Alkohols, der sich in einer flachen Porcellanschale befindet, werden unter tüchtigem Umrühren schnell 1090 ccm gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure zugegeben. Nach dem Erkalten des Gemisches werden, wieder unter sorgfältigem Umrühren, 750 ccm Eiswasser hinzugefügt und das Ganze in einen Sechsliterkolben, in welchem sich ein Kilo gepulvertes Bromkalium befindet, unter Umschütteln eingegossen. Der Kolben wird mit einem doppelt durchbohrten Kork geschlossen, der ein Steigrohr und ein kurzes, zum Kühler führendes Knierohr enthält. Der Kolben wird zweckmässig in ein Oel- oder Chlorcalciumbad gesetzt[1]. Der Kühler mündet in einen Vorstoss, welcher senkrecht in ein mit etwas Wasser gefülltes Gefäss taucht. Die Reaction wird durch langsames Erhitzen eingeleitet, sie verläuft grösstentheils zwischen 110—125° (des Bades), zum Schluss muss jedoch bis auf 160° erhitzt werden. Das erhaltene Bromäthyl (580 ccm) wird durch einen Scheidetrichter sorgfältig vom Wasser getrennt, in einer Kältemischung abgekühlt und so lange mit concentrirter Schwefelsäure tropfenweise versetzt, bis sich die Säureschicht als schweres Oel zu Boden setzt. Nun wird wieder im Scheidetrichter getrennt, mit etwas Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und auf dem Wasserbad rectificirt. Es geht fast alles zwischen 38—39° über. Ausbeute: 510 ccm = 740 g.

---

[1] Bei kleineren Mengen kann man auch auf den freien Flammen eines Gasofens erhitzen.

Vorgang.

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 = C_2H_5O . SO_3H + H_2O.$$
$$C_2H_5O . SO_3H + KBr = C_2H_5O . SO_3K + HBr.$$
$$C_2H_5O . SO_3K + HBr = C_2H_5Br + HO . SO_3K.$$

Der vorgeschriebene Wasserzusatz ist für das Gelingen der Operation sehr wichtig; unterlässt man ihn, so entweicht der Bromwasserstoff als Gas, bevor er weiter in Reaction treten kann. Dies hat den weiteren Nachtheil zur Folge, dass grössere Mengen von Aethyläther als Nebenprodukt auftreten. Ganz lässt sich die Bildung des Aethyläthers nicht vermeiden; das direkt dargestellte Produkt zeigt, wenn die Reaction richtig verlaufen ist, ein spec. Gewicht von 1,45. Durch die Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure wird dem Bromäthyl der Aether entzogen; durch die Aufnahme des Aethers leichter geworden, schwimmt die Schwefelsäure anfangs auf dem Bromäthyl, bis eine genügende Säuremenge zugegeben ist (Riedel).

Prüfung.

Bromäthyl bilde eine farblose, neutral reagirende Flüssigkeit von durchaus angenehmem, erfrischenden und obstartigen Geruch, auch beim Verreiben der Flüssigkeit zwischen den Händen darf sie keine Spur eines stechenden oder gar knoblauchartigen Phlegmas hinterlassen. Der Siedepunkt liege bei 38—39°, das spec. Gew. sei 1,47—1,48. Wird ein niedrigeres spec. Gew. beobachtet, so enthält das Produkt Aethyläther. Zweifelhafte technische Produkte prüft man auf flüchtige Arsenverbindungen, indem man einige Cubikcentimeter des Präparates in einer kleinen Spirituslampe verbrennt, die Verbrennungsgase durch Natronlauge saugt und letztere mit Zinnchlorür und Salzsäure auf Arsen prüft.

Aethylenbromid.

$C_2H_4Br_2 = 187,5.$ $CH_2Br\text{-}CH_2Br.$

Synonyma: Elaylbromür (1-2-Dibromäthan).

Litteratur: Balard, Ann. chim. phys. 1826, [2] **32**, 375; Regnault, Jahresber. **1868**, 74; Erlenmeyer u. Bunte, Liebig's Ann. 1873, **168**, 64 u. 144; Tawildarow, Liebig's Ann. 1875, **176**, 14; Erlenmeyer, Liebig's Ann. 1878, **192**, 244; Thorpe, Journ. of the chem. Soc. 1880, **37**, 177; Anschütz, Liebig's Ann. 1883, **221**, 137; V. Meyer u. Müller, Berichte 1891, **24**, 4249.

Ausgangsmaterialien: Alkohol, Brom.

Darstellung.

1670 ccm Alkohol von 96% werden mit 1460 ccm concentrirter Schwefelsäure und so viel Sand, dass eine dicke Masse ent-

steht, in einem 5 l haltenden Kolben auf dem Gasofen erhitzt. Der Kolben steht durch ein mehrmals knieförmig gebogenes Rohr mit einer Reihe von Waschflaschen in Verbindung, deren erste Wasser, die zweite und dritte Natronlauge (oft zu erneuern), die vierte Schwefelsäure enthalten. Drei der Waschflaschen sind mit langen Sicherheitsröhren versehen. Zwei letzte Waschflaschen enthalten je 300 ccm Brom, durch den einen Tubus geht das in eine Kugel mit vielen feinen Löchern endigende Gaseinleitungsrohr, der andere Tubus trägt bei der letzten Flasche ein an den schräg gestellten Kühler angeschmolzenes Rohr, welches bis unter das Niveau des Broms in der Flasche reicht. Der Kühler steht durch ein knieförmig gebogenes Rohr mit zwei Waschflaschen in Verbindung, von denen die erste Wasser, die zweite Natronkalk enthält. Man leitet den Aethylenstrom nun so schnell durch die Flaschen, dass das Brom warm wird, hält den Kühler stets ganz kalt und unterbricht den Process erst, wenn das Brom fast vollständig entfärbt ist, wozu eine mehrmalige Beschickung des Entwickelungsgefässes nothwendig ist. Man wäscht das Reactionsprodukt mit verdünnter Natronlauge, trocknet mit Chlorcalcium und fractionirt.

Vorgang.

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 = C_2H_4 + H_2O + H_2SO_4.$$
$$C_2H_4 + 2\,Br = CH_2Br\text{-}CH_2Br.$$

Prüfung.

Aethylenbromid bilde eine farblose, ölige, angenehm riechende Flüssigkeit, siede bei 131,5° und zeige bei 11° das spec. Gew. 2,191. Erstarre in der Kälte krystallinisch und schmelze bei 9,53°.

Jodäthyl.

$C_2H_5J = 155{,}5. \quad CH_3.CH_2J.$

Synonyma: Aethyljodid (Jodäthan).

Litteratur: Gay-Lussac, Ann. chim. phys. 1814, [1] **91**, 89; Serullas, Ann. chim. phys. 1824, [2] **25**, 323; 1829, **42**, 119; Personne, Compt. rend. 1861, **52**, 468; Beilstein u. Rieth, Liebig's Ann. 1863, **126**, 250.

Ausgangsmaterialien: Jod, rother Phosphor, Alkohol.

Darstellung.

In einem Kolben von 1/2 l Inhalt übergiesst man 20 g trockenen rothen Phosphor mit 120 ccm Alkohol von 96% und trägt im Laufe einer Stunde 200 g gepulvertes trockenes Jod in kleinen Portionen

unter Umschwenken und Abkühlung durch Eiswasser ein. Nachdem alles Jod eingetragen ist, bedeckt man den Kolben mit einem Uhrglase, schüttelt noch von Zeit zu Zeit um und lässt über Nacht stehen. Dann destillirt man aus dem Wasserbade mit vorgelegtem Kühler ab, schüttelt das übergegangene, durch Jod braunroth gefärbte Jodäthyl im Scheidetrichter bis zur Farblosigkeit mit verdünnter Natronlauge, wäscht noch zweimal mit kleinen Mengen Wasser, entwässert mit geschmolzenem, in kleine Stückchen zerschlagenem Chlorcalcium und rectificirt mit aufgesetztem Thermometer aus dem Wasserbade, wobei die ganze Menge constant zwischen 71 und 73° übergehen muss. Die Ausbeute beträgt 210 bis 215 g. Das Präparat ist vor Licht geschützt aufzubewahren. Jodäthyl, welches sich durch Stehen am Lichte röthlich bis braun gefärbt hat, lässt sich durch Schütteln mit einem Tropfen Quecksilber oder besser durch Digeriren mit etwas molecularem Silber wieder entfärben.

Vorgang.

$$5C_2H_5.OH + 5J + P = 5C_2H_5J + H_3PO_4 + H_2O.$$

Am Lichte zersetzt sich das Jodäthyl allmählich unter Abscheidung von etwas freiem Jod, welches durch Metalle wieder gebunden wird.

Prüfung.

Jodäthyl bilde eine farblose, stark lichtbrechende, schwere Flüssigkeit vom Siedepunkt 72°. Das spec. Gew. betrage 1,975 bei 0°.

Aethylenjodid.

$C_2H_4J_2 = 253,1.$ $CH_2J\text{-}CH_2J.$

Synonyma: Elayljodür (1-2-Dijodäthan).

Litteratur: Faraday, Gmelin's Handbuch **4**, 682; Regnault, Liebig's Ann. 1835, **15**, 67; Semenoff, Jahresber. **1864**, 483; Zeitschr. Chem. Pharm. **1864**, 673; Maumené, Jahresber. **1869**, 345; Aronstein u. Kramps, Berichte 1880, **13**, 489; Spindler, Liebig's Ann. 1885, **231**, 265.

Ausgangsmaterialien: Jod, Alkohol.

Darstellung.

Gepulvertes Jod wird mit 50 ccm Alkohol übergossen und in die dicke Mischung unter Umschütteln Aethylengas (vgl. S. 38) eingeleitet. In dem Maasse als das Jod in Reaction tritt, trägt man von Zeit zu Zeit neues feingepulvertes Jod (im Ganzen 50 g) ein. Zum Schluss wird das Produkt abgesaugt, zur Entfernung des freien Jods mit

etwas kaltem Alkohol ausgewaschen, in Alkohol bei einer Temperatur von 50—60° gelöst und im Dunkeln zur Krystallisation gestellt.

Vorgang.

$$C_2H_4 + 2J = C_2H_4J_2.$$

Prüfung.

Aethylenjodid bilde weisse Säulen oder Tafeln, die bei 81 bis 82° schmelzen und das spec. Gew. 2,07 haben. Wird vom Licht zersetzt.

Perjodäthylen.

$$C_2J_4 = 530,1. \quad CJ_2{=}CJ_2.$$

Synonyma: Tetrajodäthylen, Dijodoform (Tetrajodäthen).

Litteratur: Homolka u. Stolz, Berichte 1885, **18**, 2283; Moissan, Chem. Centralblatt 1892, II, 392; L. Maquenne, Bulletin 1892, [3] **7**, 777; Chem. Centralblatt 1893, I, 149.

Ausgangsmaterialien: Kohlenstoffbaryum, Jod, Benzol.

Darstellung.

In eine Erlenmeyer'sche Flasche von 250 ccm Inhalt bringt man 30 g rohes Kohlenstoffbaryum[1], 30 g Jod und 75—100 ccm Benzol. Nun lässt man unter starkem Umschütteln sehr langsam Wasser zutropfen, bis die Reaction, welche bei vorsichtiger Leitung nur mit schwachem Aufbrausen und geringer Temperaturerhöhung verbunden sein darf, beendet ist. Die orangegelbe Benzollösung wird abgegossen, der aus Jodbaryum und Magnesia bestehende breiige Rückstand mit heissem Benzol ausgezogen. Das beim Abdestilliren des Benzols krystallinisch hinterbleibende Perjodäthylen wird mit wenig Alkohol gewaschen und aus siedendem Toluol umkrystallisirt.

Vorgang.

$$C_2Ba + 6J = C_2J_4 + BaJ_2.$$

Prüfung.

Das Perjodäthylen bilde blassgelbe, fast geruchlose prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 192°, die sich am Lichte bräunen und

---

[1] Die Darstellung des Kohlenstoffbaryums ist beschrieben unter Acetylen (oben S. 34).

dabei einen charakteristischen Geruch annehmen. Das Perjodäthylen scheint ähnlich wie Jodoform zu wirken und ist daher von Maquenne, Taine und Bocquillon zur pharmaceutischen Verwendung empfohlen worden.

Trimethylen.

$$C_3H_6 = 41{,}9. \quad CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\right. .$$

Synonyma: Trimethen (Cyclopropan).

Litteratur: Freund, Monatshefte 1882, **3**, 626; Gustavson, Journ. prakt. Chem. 1887, [2] **36**, 300; Wagner, Berichte 1888, **21**, 1236; Moltschanowski, Journ. russ. chem. Gesellsch. 1889, **21**, 32.

Ausgangsmaterialien: Trimethylenbromid, Zinkstaub.

Darstellung.

In einem Kolben von ungefähr 1 l Inhalt, welcher mit Rückflusskühler versehen ist, werden 100 g Trimethylenbromid mit 160 ccm 96%igem Alkohol, 50 ccm Wasser und 120 g Zinkstaub auf dem Wasserbade vorsichtig unter Umschütteln erwärmt. Bei einer Temperatur von 50—60° beginnt die Entwickelung von Trimethylen, welche lebhaft aber regelmässig verläuft. Falls die Reaction zu stürmisch werden sollte, giesse man kaltes Wasser über den Kolben. Man leitet das aus der oberen Kühleröffnung entweichende Gas durch drei Waschflaschen, von denen die erste mit Alkohol, die zweite mit Wasser, die dritte mit 5%iger Permanganatlösung gefüllt ist, und fängt es dann in einem Gasometer auf. Man erhält etwa 10 l Gas. Will man das Trimethylen in flüssigem Zustande aufbewahren, so schliesst man an die Waschflasche mit Permanganat direkt ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr und verdichtet das so getrocknete Gas in einem Einschmelzrohr, welches mit fester Kohlensäure und Aether unter —80° abgekühlt wird.

Vorgang.

$$CH_2Br\text{-}CH_2\text{-}CH_2Br + Zn = CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\right. + ZnBr_2.$$

In einer Hofmann'schen Vorlage (s. Fig. 26, S. 17) lässt sich das flüssige Trimethylen nicht wohl sammeln, da es bei 0° bereits einen Ueberdruck von etwa 5 Atmosphären entwickelt.

Prüfung.

Trimethylen sei ein farbloses Gas, welches mit leuchtender Flamme brennt. Sein Geruch sei dem gewöhnlichen Propylen und Butylen ähnlich; dagegen unterscheidet es sich wesentlich von diesen ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch seine Indifferenz gegen Permanganat (Wagner). Selbst durch längeres Durchleiten des Gases darf eine Permanganatlösung bei Zimmertemperatur nicht verändert werden.

Mit Brom verbindet es sich zu Trimethylenbromid, doch viel langsamer als Propylen.

Mit Jodwasserstoff bildet es Normalpropyljodid.

Propan.

$C_3H_8 = 43{,}9. \quad CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_3.$

Synonyma: Propylwasserstoff (Propan).

Litteratur: Berthelot, Bulletin 1867, **7**, 60; 1868, **9**, 13, 184; Schorlemmer, Liebig's Ann. 1869, **150**, 209; Köhnlein, Berichte 1883, **16**, 561; Lothar Meyer, Berichte 1893, **26**, 2070.

Die Methode von Schorlemmer (Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Isopropyljodid) giebt zweifellos ein mit Wasserstoff verunreinigtes Propan. Falls diese Verunreinigung nicht zu erheblich ist, dürfte sie sich aber durch Verdichtung des Gases in einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether leicht entfernen lassen. Die Schorlemmer'sche Methode würde dann gewiss die einfachste zur Darstellung grösserer Mengen von Propan sein. Da aber nähere Angaben über die Concentration und Menge der anzuwendenden Salzsäure bis jetzt völlig fehlen, soll hier nur die Methode von Köhnlein und Lothar Meyer beschrieben werden, nach welcher direkt ganz reines Propan in guter Ausbeute erhalten wird. Allerdings lassen sich bei dieser Methode nur kleine Substanzmengen auf einmal verarbeiten.

Ausgangsmaterialien: Normalpropyljodid, Aluminiumchlorid ex metallo.

Darstellung.

In ein starkwandiges Einschliessrohr von ca. 100 cbcm Inhalt bringt man 5 g reines Aluminiumchlorid ex metallo [1] und 19 g trockenes Normalpropyljodid, zieht das Rohr zur Capillare aus, verbindet diese mit der Luftpumpe und schmilzt das luftleere Rohr zu. Einige in dieser Weise beschickte Röhren werden 3 Stunden im Bombenofen auf 130—140° erhitzt. Nach dem vollständigen Wiedererkalten stellt man die Röhren, in denen sich ein sehr starker Druck befindet, vorsichtig in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz. Die

[1] Stockhausen und Gattermann, Berichte 1892, **25**, 3521.

so gekühlten Rohre bringt man dann der Reihe nach in eine Mischung aus fester Kohlensäure und Aether, worauf sie sich ohne Druck öffnen lassen.

Die geöffnete Capillare verbindet man mit einem Gasleitungsrohr und sammelt das Propan, welches beim Herausnehmen des Rohres aus der Kohlensäure-Aethermischung ins Sieden kommt, in einem Gasometer, falls man es nicht vorzieht, das Gas in ein kleineres wieder mit Kohlensäure gekühltes Einschliessrohr überzudestilliren und nach dem Zuschmelzen des Rohres als Flüssigkeit aufzubewahren.

Vorgang.

Unter der Einwirkung des Aluminiumchlorids reducirt sich der grössere Theil (bis zu $^3/_4$) des Propyljodids zu Propan, während nur etwas mehr als die Hälfte des Jods in Freiheit gesetzt wird und daneben eine dickflüssige Aluminium, Chlor, Jod, Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltende, nicht näher untersuchte Masse entsteht.

Prüfung.

Propan bildet ein geruchloses nur mit schwach leuchtender Flamme (die Leuchtkraft ist nach Frankland $1^1/_2$mal so gross als die des Aethans, aber geringer als die des Aethylens) brennendes Gas. Das flüssige Propan ist eine farblose Flüssigkeit, etwas weniger beweglich als flüssige Kohlensäure. Sein Siedepunkt liegt bei — 38 bis — 39°, die Dichte beträgt bei 0° 0,305.

Die kritische Temperatur ist + 102° bei einem kritischen Druck von 59 Atmosphären.

Bromallyl.

$C_3H_5Br = 120,7.$ $CH_2{=}CH{-}CH_2Br.$

Synonyma: Allylbromid (3-Brom-1-propen).

Litteratur: Cahours u. Hofmann, Liebig's Ann. 1857, **102**, 291; Tollens, Liebig's Ann. 1870, **156**, 152; Grossheintz, Bulletin 1878, **30**, 98; Přibram u. Handl, Monatshefte 1881, **2**, 660; Zander, Liebig's Ann. 1882, **214**, 144.

Die in der Litteratur gegebenen Vorschriften sind aus den bei Bromäthyl (S. 37) erörterten Gründen nicht empfehlenswerth.

Ausgangsmaterialien: Allylalkohol (siehe unten), Bromkalium.

Darstellung.

Ein Kolben wird mit 200 ccm Allylalkohol beschickt und mit Eiswasser gekühlt. Auf den Hals des Kolbens setzt man einen

nicht schliessenden Kork, welcher von einem Tropftrichter durchbohrt ist, und lässt unter Umschwenken im dünnen Strahl eine erkaltete Mischung von 200 ccm concentrirter Schwefelsäure mit 100 ccm Wasser einlaufen. Nach einigen Stunden giesst man die Mischung in einen Kolben von 2 l Inhalt, in dem sich 400 g gepulvertes Bromkalium befinden, unter Umschütteln ein. Der Kolben wird mit einem doppelt durchbohrten Kork geschlossen, der ein Steigrohr und ein kurzes, zum Kühler führendes Knierohr enthält. Der Kühler mündet in einen Vorstoss, welcher senkrecht in ein mit etwas Wasser gefülltes Gefäss taucht. Die Reaction wird durch langsames Erhitzen auf den kleinen Flammen eines Gasofens eingeleitet. Zum Schluss destillirt man ab, bis keine im Wasser untersinkenden Oeltropfen mehr übergehen. Das erhaltene Allylbromid wird mit verdünnter Kalilauge gewaschen, durch einen Scheidetrichter vom Wasser getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und aus dem Wasserbade rectificirt.

Vorgang.

$$C_3H_5OH + H_2SO = C_3H_5.O.SO_3H + H_2O.$$
$$C_3H_5.O.SO_3H + KBr = C_3H_5.O.SO_3K + HBr.$$
$$C_3H_5.O.SO_3K + HBr = C_3H_5Br + HO.SO_3K.$$

Prüfung.

Das Allylbromid bilde eine farblose Flüssigkeit von irritirendem Geruch, siede bei 70—71° und zeige bei 15° das spec. Gew. 1,436.

Trimethylenbromid.

$C_3H_6Br_2 = 112,7.$ CH_2Br-CH_2-CH_2Br.

Synonyma: Normales Propylenbromid (1-3-Dibrompropan).

Litteratur: Geromont, Liebig's Ann. 1871, **158**, 370; Erlenmeyer, Liebig's Ann. 1879, **197**, 180; Freund, Monatshefte 1881, **2**, 639.

Ausgangsmaterialien: Bromallyl, Bromwasserstoffsäure.

Darstellung.

In einem Glase mit gutschliessendem Glasstöpsel wird bei einer Temperatur von —16° bis —19° Allylbromid mit Bromwasserstoff gesättigt. Nach vollständiger Sättigung wird der Stöpsel aufgesetzt und mit einer geeigneten Klammer festgehalten oder festgebunden. Nun wird das Glas aus der Kältemischung herausgenommen und im Dunkeln einer Temperatur von 35—40° ausgesetzt. So oft nun von dem aufgelösten und von dem gasförmigen, über der Flüssigkeit befindlichen Bromwasserstoff so viel in Verbindung getreten ist, dass der

Glasstöpsel beim Lüften der Klammer nicht mehr gehoben, sondern eingezogen wird, sättigt man rasch wieder unter Abkühlung auf —16° bis —19° mit Bromwasserstoff und setzt dann wieder die Flasche im Dunkeln der obengenannten Temperatur aus.

Nach drei Tagen ist die Reaction beendet. Durch fractionirte Destillation wird aus dem Reactionsprodukt das Trimethylenbromid rein erhalten.

Die Ausbeute entspricht nach Erlenmeyer der theoretischen.

Vorgang.

$$CH_2{=}CH\text{-}CH_2Br + HBr = CH_2Br\text{-}CH_2\text{-}CH_2Br.$$

Tageslicht oder gar direktes Sonnenlicht wirkt störend auf diesen Additionsprocess ein.

Prüfung.

Trimethylenbromid siede bei 165°, sein spec. Gew. betrage 1,9736 bei 16,7°. Zink wirke auf die alkoholische Lösung nicht ein (Unterschied von gewöhnlichem Propylenbromid).

Beim Erwärmen mit Silberoxyd und Wasser geht Trimethylenbromid glatt in Trimethylenglycol über.

Tribromhydrin.

$C_3H_5Br_3 = 280{,}2.$ $CH_2Br\text{-}CHBr\text{-}CH_2Br.$

Synonyma: Symmetrisches Tribrompropan (1-2-3-Tribrompropan).

Litteratur: Berthelot u. Luca, Liebig's Ann. 1857, **101**, 76; Jahresber. **1857**, 475; Würtz, Liebig's Ann. 1857, **104**, 247; Linnemann, Liebig's Ann. 1865, **136**, 63; Tollens, Liebig's Ann. 1870, **156**, **168**; Henry, Liebig's Ann. 1871, **154**, 369; Kronstein, Berichte **1891**, **24**, 4245; Levy, Anleitung zur Darstellung organ. Präparate, 1. Aufl., S. **64**.

Die Darstellung aus Jodallyl liefert stets unreine Produkte, denen hartnäckig Jod anhaftet. Am meisten empfiehlt sich das Verfahren von Tollens (Kronstein).

Ausgangsmaterialien: Bromallyl; Brom.

Requisiten: Eis.

Darstellung.

Zu 100 g Bromallyl lässt man unter guter Abkühlung mit Kältemischung aus Kochsalz und Eis nach und nach unter Umschütteln aus einem Tropftrichter 50 ccm Brom zufliessen. Trotz

der niederen Temperatur ist die Einwirkung eine sehr lebhafte, jeder Tropfen Brom bringt eine von einem zischenden Geräusch begleitete Reaction hervor. Das schliesslich tief rothbraun gefärbte Reactionsprodukt bleibt dann bis zum nächsten Tage stehen; es wird zu wiederholten Malen mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen, dann von der wässerigen Flüssigkeit sorgfältig geschieden und destillirt. Die innerhalb 200—220° aufgefangene, noch schwach roth gefärbte Flüssigkeit erstarrt bei längerem Verweilen in einer Kältemischung fast vollständig, strahlisch krystallinisch. Der feste, farblose Bodensatz wird von der geringen Menge der schwach roth gefärbten Mutterlauge durch Decantiren getrennt und dann nochmals destillirt, wobei die zuerst übergehenden, immer noch röthlich gefärbten Tropfen für sich aufgefangen werden. Das beim Siedepunkt des Tribromhydrins Ueberdestillirende ist vollkommen farblos.

Vorgang.

$$C_3H_5Br + 2Br = C_3H_5Br_3.$$

Prüfung.

Das Tribromhydrin bilde eine neutrale, farblose, in Wasser unlösliche, schwach ätherartig, aber nicht unangenehm riechende Flüssigkeit, habe bei +10° das spec. Gew. 2,407. Siede bei 219 bis 220° und erstarre in der Kälte zu farblosen Prismen, die bei 16—17° schmelzen.

Jodallyl.

$C_3H_5J = 167,5.$ $CH_2{=}CH{-}CH_2J.$

Synonyma: Jodpropylen, Allyljodid (3-Jod-1-propan).

Litteratur: Berthelot u. de Luca, Ann. chim. phys. 1855, [3] **43**, 257; Linnemann, Liebig's Ann. 1864/65, Suppl. **3**, 263; Wagner, Berichte 1876, **9**, 1810; Kanonnikow, Liebig's Ann. 1877, **185**, 191; Fittig, Grundriss der organ. Chemie 1887, 11. Aufl., S. 180.

Ausgangsmaterialien: Glycerin (entwässert); Jod; gelber Phosphor.

Darstellung.

In einer trockenen, tubulirten Retorte von ³/₄—1 l Inhalt werden 143 g bei 175° entwässertes Glycerin mit 100 g trockenem, gepulvertem Jod gemischt.

Durch den Tubus der Retorte, welche mit einem Liebig'schen Kühler nebst Vorlage versehen ist, führt ein Glasrohr, das die Verbindung mit einem Kohlensäureentwickelungsapparat herstellt. Nach-

dem die Luft aus dem Apparat durch trockene Kohlensäure verdrängt ist, bringt man zu dem Gemisch durch den Tubulus allmählich und in kleinen Portionen 33 g mit Filtrirpapier wohl abgepressten gelben Phosphor in Form erbsengrosser Stücke. Hierbei muss darauf geachtet werden, dass die Retorte beständig mit Kohlensäure gefüllt ist.

Die ersten Stückchen Phosphor reagiren gewöhnlich schon ziemlich heftig; tritt keine Reaction ein, so ruft man dieselbe durch vorsichtiges Anwärmen des Gemisches hervor; in der Retorte tritt Feuererscheinung auf, es entwickeln sich gelblichroth gefärbte, unangenehm, knoblauchartig riechende Dämpfe, und Jodallyl gemischt mit Wasser geht in die Vorlage über. Durch weiteres Eintragen von Phosphor wird ein Fortgang der Reaction erzielt; falls letztere zu heftig wird, so muss man die Temperatur des Gemisches durch Einstellen in kaltes Wasser erniedrigen. Im Allgemeinen soll die Reaction so geleitet werden, dass das entstehende Jodallyl in dem Maasse, wie es sich bildet, abdestillirt, weil die Reduction sonst weiter fortschreitet und viel Isopropyljodid CH_3-CHJ-CH_3 entsteht. Das Destillat besteht aus zwei Schichten, von denen die untere das meist von Jod gelbbraun gefärbte Jodallyl ist. Von jenem befreit man es durch wiederholtes Waschen mit verdünnter Natronlauge und Wasser. Nachdem es von der wässerigen Flüssigkeit im Scheidetrichter getrennt ist, wird es getrocknet und fractionirt. Die zwischen 98—102° siedende Fraction ist Jodallyl, welches Isopropyljodid nur in Spuren enthält.

Die Ausbeute beträgt bei 100 g Jod 100—105 g Jodallyl. Soll das Allyljodid vollständig frei sein von Isopropyljodid, so schüttelt man es in alkoholischer Lösung mit Quecksilber. Hierdurch entsteht eine in farblosen Blättchen krystallisirende Quecksilberverbindung $C_3H_5 . Hg . J$, welche, durch Krystallisation aus siedendem Alkohol gereinigt, bei der Destillation mit der berechneten Menge Jod und etwas Weingeist wieder Jodallyl liefert.

Vorgang.

$$C_3H_5(OH)_3 + P + J = C_3H_5J + H_3PO_3.$$

Prüfung.

Allyljodid sei eine farblose, lauchartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 101—102°. Sein spec. Gew. betrage bei 16° 1,789.

Beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure geht das Jodallyl in Isopropyljodid über.

Normalpropyljodid.

$C_3H_7J = 169{,}5.$ $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2J.$

Synonyma: n-Jodpropyl (1-Jodpropan).

Litteratur: Linnemann, Liebig's Ann. 1871, **160**, 240; Pierre u. Puchot, Liebig's Ann. 1872, **163**, 270; Chancel, Bulletin 1883, **39**, 648.

Ausgangsmaterialien: n-Propylalkohol, Jod, weisser Phosphor.

Darstellung.

In eine mit Rückflusskühler und Tubus versehene Retorte werden 100 g Propylalkohol und 185 g Jod gebracht. Hierzu fügt man durch den Tubus 15 g weissen Phosphor in sehr kleinen Portionen. Bei jedesmaligem Zusatz von Phosphor tritt eine lebhafte Reaction ein, während die Farbe der Flüssigkeit heller wird. Nach vollständigem Eintragen des Phosphors hat sich die Flüssigkeit in zwei Schichten getheilt, von denen die untere hauptsächlich aus Propyljodid besteht. Dieses wird durch den Scheidetrichter isolirt, zuerst mit Wasser, dann mit Sodalösung gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und schliesslich fractionirt.

Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 236 g, die theoretische Ausbeute 270 g.

Vorgang.

$$5\,C_3H_7.OH + 5\,J + P = 5\,C_3H_7J + H_3PO_4 + H_2O.$$

Prüfung.

Das Normalpropyljodid sei eine süsslich und schwach nach Knoblauch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 102,2° (corr.).

Das spec. Gew. derselben betrage 1,784 bei 0°.

Isobutylen.

$C_4H_8 = 55{,}9.$ $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C{=}CH_2.$

Synonyma: γ-Butylen, Ditetryl, α-Dimethyläthylen, Methylpropylen (2-Methylpropen).

Litteratur: Würtz, Liebig's Ann. 1857, **104**, 249; Butlerow, Liebig's Ann. 1868, **145**, 277; Prunier, Jahresber. **1873**, 347.

Die Gewinnung rohen Isobutylens wird an anderer Stelle (S. 99) beschrieben. Zur Darstellung des reinen Kohlenwasserstoffs muss man von reinem Tertiärbutylalkohol ausgehen.

Ausgangsmaterialien: Tertiärer Butylalkohol, entwässerte Oxalsäure.

Darstellung.

In einem Rundkolben mit Tropftrichter von 1/4 l Inhalt werden 50 g entwässerte Oxalsäure im Wasserbade auf 80° erhitzt, indem man allmählich 100 g tertiären Butylalkohol zutropfen lässt. Das entweichende Gas wird durch einen Rückflusskühler von dem dampfförmig mitgerissenen Butylalkohol befreit, in einer mit Eis und Kochsalz gekühlten Bleischlange verdichtet und in einer dahinter eingeschalteten Hofmann'schen Vorlage (S. 17) gesammelt. Die Hofmann'sche Vorlage muss ebenfalls sehr sorgfältig gekühlt sein; es genügt zwar eine Kältemischung aus gut zerstossenem Eis und Kochsalz, aber bequemer bedient man sich der Mischung von fester Kohlensäure und Aether.

Vorgang.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>C{=}CH_2 + H_2O.$$

Von tertiären Alkoholen lassen sich keine Ester herstellen; so bildet sich hier an Stelle des Oxalsäureesters der ungesättigte Kohlenwasserstoff, indem die Oxalsäure auf den Alkohol nur wasserentziehend einwirkt. Das so erhaltene Isobutylen ist absolut rein, während der aus käuflichem Isobutylalkohol hergestellte Kohlenwasserstoff mit den isomeren Pseudobutylen CH_3-CH=CH-CH_3 verunreinigt ist.

Prüfung.

Isobutylen bilde eine farblose, dünnflüssige Flüssigkeit, welche bei — 6° siede. Die Dämpfe riechen eigenthümlich ätherisch und haben eine schwach betäubende Wirkung, welche dem tertiär gebundenen Kohlenstoffatom zuzuschreiben ist. Das Gas polymerisirt sich ausserordentlich leicht; durch Schwefelsäure, welche mit 1/5 ihres Gewichtes an Wasser verdünnt ist, wird das Gas beim Durchleiten oder das verflüssigte Gas beim Durchschütteln wesentlich in Triisobutylen $C_{12}H_{24}$ umgewandelt. Verdünntere Schwefelsäure wirkt dagegen Wasser anlagernd; ein Gemisch aus gleichen Gewichtstheilen Wasser und Schwefelsäure verwandelt das Isobutylen im geschlossenen Rohr bei Zimmertemperatur allmählich vollständig in Trimethylcarbinol zurück.

Tertiäres Amylen.

$$C_5H_{10} = 69{,}8. \quad CH_3.CH{=}C<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}.$$

Synonyma: Trimethyläthylen, Pental (2-Methyl-2-buten).

Litteratur: Balard, Ann. chim. phys. 1844, [3] **12**, 320; Frankland, Liebig's Ann. 1850, **74**, 41; Würtz, Bulletin 1863, **5**, 301; Jermolajew,

Zeitschr. f. Chem. **1871**, 275; Flawitzky, Liebig's Ann. 1873, **169**, 206; Zeidler, Liebig's Ann. 1877, **186**, 253; Wyschnegradsky, Liebig's Ann. 1878, **190**, 365; Eltekow, Journ. russ. chem. Gesellsch. 1882, **14**, 379; Kondakow, Journ. russ. chem. Gesellsch. 1885, **17**, 294; C. A. F. Kahlbaum, D. P. Nr. 66866; Zeitschr. angew. Chem. 1893, 202.

Darstellung.

100 g krystallisirte Oxalsäure werden in einem Rundkolben von 1 l Inhalt auf dem Wasserbade erhitzt. Nun lässt man durch einen Hahntrichter allmählich 1 kg käufliches Amylenhydrat in dünnem Strahle einlaufen. Das abgespaltene Amylen wird zugleich mit den entweichenden Wasserdämpfen in einer mit Eis und Kochsalz gekühlten Bleischlange verdichtet. Man wäscht das Destillat mit Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und fractionirt aus dem Wasserbade.

Vorgang.

$$CH_3 . CH_2 . \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}\!<^{CH_3}_{CH_3} = CH_3 . CH{=}C\!<^{CH_3}_{CH_3} + H_2O.$$

Prüfung.

Leichtbewegliche, farblose Flüssigkeit von eigenthümlich ätherischem, aber zugleich terpenartigem Geruch. Sehr leicht entzündlich. Wirkt betäubend. Siedepunkt 38°. Zeige bei 0° das spec. Gew. 0,679.

Dipropargyl.

$C_6H_6 = 77{,}8.$ $CH{\equiv}C\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}C{\equiv}CH.$

Synonyma: Diallylen (1-5-Hexadiin).

Litteratur: Henry, Bulletin de l'Acad. royale de Belgique 1873, [2] **36**, 42; Berichte 1873, **6**, 956; 1881, **14**, 402; Berthelot, Ann. chim. phys. 1881, [5] **23**, 195; Faworsky, Journ. prakt. Chem. 1891, [2] **44**, 233; Griner, Ann. chim. phys. 1892, [6] **26**, 346; Brühl, Berichte 1892, **25**, 2642.

Ausgangsmaterial: Diallyltetrabromid (S. 62).

Darstellung.

320 g Diallyltetrabromid werden, fein zerrieben und mit einem grossen Ueberschuss gepulverten Aetzkalis gemischt, in zwei Portionen aus einer Retorte auf dem Sandbade der Destillation unterworfen. Das Destillat, welches aus Dibromdiallyl und einer kleinen

Menge von Dipropargyl besteht und ungefähr 146 g wiegt, wird nochmals destillirt. Diese Destillation beginnt bei 80° und steigt allmählich bis 150°, bei welcher Temperatur sich eine Zersetzung der Flüssigkeit bemerkbar macht. Man führt desshalb die Destillation im Vacuum zu Ende. Bei einem Druck von 40 mm Quecksilber steigt die Siedetemperatur bis auf 135°. Im Rückstand bleibt eine beträchtliche Menge einer harzigen Substanz.

Das als Destillat erhaltene Gemisch von Dipropargyl und Dibromdiallyl wird mit einem grossen Ueberschuss weingeistigen Alkalis in einem Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade 5 Stunden erhitzt. Auf Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Flüssigkeit scheidet sich ein braunes Oel ab, welches schwerer als Wasser ist. Dies Oel, welches ein Gemisch von Dipropargyl und Dibromdiallyl ist, wird nun destillirt. Zuerst geht eine Flüssigkeit über, welche leichter als Wasser ist, sodann eine schwerere. Letztere wird wiederholt destillirt, bis sie bei 80° anfängt zu sieden, und das Uebergehende von 80—140° wird mit der Flüssigkeit, welche leichter als Wasser ist, vereinigt. Aus den vereinigten Substanzen wird, nachdem sie über Chlorcalcium getrocknet sind, durch Fractioniren das reine Dipropargyl vom Siedepunkt 80—85° erhalten. Das so erhaltene Dipropargyl bringt man durch eine Kältemischung aus Kohlensäure und Aether auf — 60°, giesst das Flüssiggebliebene von den Krystallen ab, lässt die Krystalle schmelzen und reinigt sie durch nochmalige Krystallisation bei — 20°.

Vorgang.

$$CH_2Br\text{-}CHBr\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHBr\text{-}CH_2Br + 4\,K(OH) =$$
$$CH{\equiv}C\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}C{\equiv}CH + 4\,KBr + 4\,H_2O.$$

Prüfung.

Das Dipropargyl sei eine intensiv riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 85°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol. Das spec. Gew. betrage 0,819 bei 0°. Der Schmelzpunkt liege bei — 6°.

Löse 1 g Kupferchlorür in 10 ccm Ammoniak und gieb einige Tropfen Dipropargyl hinzu. Es scheidet sich ein zeisiggelbes amorphes Kupfersalz $Cu_2C_6H_4 + 2\,H_2O$ ab, welches im trockenen Zustande bei 100° verpufft.

Auch in der ammoniakalischen, sowie in einer alkoholischen Lösung von Silbersalpeter erzeugt Dipropargyl Fällungen, welche sehr explosiv sind.

Löse 5 g Jod in möglichst wenig concentrirter Jodkaliumlösung und gieb zu der abgekühlten Lösung tropfenweise 1 ccm Dipropargyl. Es scheidet sich festes Dipropargyltetrajodid $C_6H_6J_4$ aus, welches abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt wird.

Das Jodid bildet quadratische Prismen vom Schmelzpunkt 113°.

Diallyl.

$C_6H_{10} = 81{,}8$. $CH_2{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2$.

Synonyma: (1-5-Hexadien).

Litteratur: Berthelot, Luca, Liebig's Ann. 1856, **100**, 361; Würtz, Ann. chim. phys. 1864, [4] **3**, 129; Linnemann, Liebig's Ann. 1866, **140**, 380; Oppenheim, Berichte 1871, **4**, 672.

Ausgangsmaterialien: Jodallyl; Natriummetall.

Darstellung.

In einen kleinen Kolben bringt man 100 g Jodallyl und 40—50 g von anhaftendem Steinöl gut gereinigtes Natrium in groben Stücken. Hierauf setzt man auf das Kölbchen einen Liebig'schen Kühler und erhitzt gelinde.

Das Natrium schmilzt und wirkt sehr regelmässig auf das Jodallyl ein; nach 1—2 Stunden ist die Einwirkung beendet. Der Inhalt des Kolbens wird jetzt 12 Stunden sich selbst überlassen, dann setzt man ein Destillationsrohr auf und destillirt vorsichtig bei gelinder Wärme. Hierbei gehen 15—20 g rohes Diallyl in die Vorlage über, welche aus einem Fractionskolben mit eingesenktem Thermometer rectificirt werden. Das bei 58—59½° Ueberdestillirende ist reines Diallyl.

Statt des Natriums kann man nach Würtz und nach Griner (Dissertation) Zinnnatrium anwenden. Man stellt das Zinnnatrium zu diesem Zweck durch Eintragen von 25 g Natrium in 100 g geschmolzenes Zinn her, giebt das Reactionsprodukt in eine Kupferflasche, erhitzt am Rückflusskühler im siedenden Wasserbade und lässt 100 g Allyljodid zutropfen. Nach beendeter Reaction wird noch ½ Stunde lang weiter erhitzt und dann das Diallyl abdestillirt.

Vorgang.

$$CH_2\text{-}CH\text{-}CH_2J + CH_2J\text{-}CH{=}CH_2 + 2\,Na$$
$$= CH_2{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2 + 2\,NaJ.$$

Prüfung.

Das Diallyl sei eine sehr flüchtige Flüssigkeit, im Geruche ätherisch und durchdringend, an Rettig erinnernd. Es brennt mit hellleuchtender Flamme, siedet bei 59° und hat bei 14° das spec. Gew. 0,684.

Löse 1 ccm Diallyl in 10 ccm Aether, kühle die Lösung durch eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz und leite Untersalpetersäure in die Lösung ein. Es scheiden sich Krystalle von 1-2-5-6-Tetranitrohexan $CH_2NO_2\text{-}CHNO_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHNO_2\text{-}CH_2NO_2$ ab.

Tetramethyläthylen.

$C_6H_{12} = 83,8.$ $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!>\!C{=}C\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}.$

Synonyma: (2-3-Dimethyl-2-buten).

Litteratur: Pawlow, Liebig's Ann. 1879, **196**, 124; Eltekow, Journ. russ. chem. Gesellsch. 1882, **14**, 380; Baeyer, Berichte 1893, **26**, 2563; Thiele, Berichte 1894, **27**, 455.

Ausgangsmaterialien: Tetramethyläthylenbromid (S. 63); Eisessig, Zinkstaub.

Darstellung.

In einem Kolben werden 40 g Tetramethyläthylenbromid mit 200 ccm Eisessig übergossen und allmählich 20 g Zinkstaub eingetragen, während die Temperatur des Gemisches durch Kühlung auf ca. 15—20° gehalten wird. Sobald aller Zinkstaub verbraucht ist wird filtrirt, mit viel Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Tetramethyläthylen durch eingeleiteten Wasserdampf übergetrieben. Der Kohlenwasserstoff geht mit den ersten Tropfen Wasser über. Das Destillat wird unter Kühlung mit festem Kaliumcarbonat versetzt und im Scheidetrichter von der wässerigen Schicht getrennt. Bei der Destillation siedet der Kohlenwasserstoff bis auf einen geringen schwerflüchtigen Antheil constant bei 73° (760 mm).

Ausbeute 8—9 g reines Tetramethyläthylen.

Vorgang.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!CBr\text{-}BrC\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} + H_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!C{=}C\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} + 2\,HBr.$$

Eine Steigerung der Temperatur ist sorgfältig zu vermeiden, weil sonst vollständige Polymerisation des Kohlenwasserstoffs eintritt.

Prüfung.

Tetramethyläthylen bilde eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 73° und besitze bei 0° das spec. Gew. 0,712.

Chlorbenzol.

$C_6H_5Cl = 112,2.$

Synonyma: Phenylchlorid (Chlorbenzen).

Litteratur: Gerhardt u. Laurent, Liebig's Ann. 1850, **75**, 79; E. Schmidt, Berichte 1878, **11**, 1173; Sandmeyer, Berichte 1884, **17**, 1633; Gasiorowski u. Wayss, Berichte 1885, **18**, 337, 1936; Seubert, Berichte

1889, **22**, 2520; Gattermann, Berichte 1890, **23**, 1220; Erdmann, Liebig's Ann. 1893, **272**, 145.

Ausgangsmaterialien: Anilin; krystallisirtes Kupferchlorid; Kupferdrehspähne; Natriumnitrit.

Requisiten: Ein Holzbottich oder Thontopf von 25 l Inhalt; ein grosser Porcellantopf mit doppelt tubulirtem Deckel; gespannter Dampf.

Die Umsetzung von aromatischen Diazoverbindungen mit Kupferchlorür bei Siedetemperatur vorzunehmen, kann namentlich bei allen leicht zersetzlichen Diazokörpern, zu denen auch das Diazobenzolchlorid (im Gegensatz zu dem beständigeren p-Diazotoluolchlorid) zu rechnen ist, durchaus nicht empfohlen werden, da sich die Diazoverbindung zum grossen Theil zersetzt, ehe sie Gelegenheit hat, sich mit dem Kupferchlorür zu verbinden. Sehr glatt verlaufen dagegen die in Rede stehenden Reactionen bei niederer Temperatur.

Darstellung.

Man kocht 500 g krystallisirtes Kupferchlorid mit 250 g Kupferdrehspähnen, 2 l roher Salzsäure und 500 ccm Wasser in einem Kolben von ungefähr 2 l Inhalt bis zum Hellwerden der anfangs dunkel schwarzgrünen Flüssigkeit und lässt diese Kupferchlorürlösung im lose bedeckten Kolben erkalten.

Nun rührt man in ein durch kaltes Wasser von aussen gekühltes Gemisch von 930 g Anilin und 1 l Wasser 1 l rohe Salzsäure ein und giebt diese nicht zu warme Lösung von Anilinhydrochlorat in einen Holzbottich oder Thontopf von etwa 25 l Inhalt, der mit 6 l kaltem Wasser beschickt ist. Hier setzt man der Lösung noch 1½ l rohe Salzsäure und 7 kg fein geschlagenes Eis zu. Sobald die Temperatur auf 0° gesunken ist, lässt man, während noch viel Eis in der Flüssigkeit herumschwimmt, eine Lösung von 690 g Natriumnitrit in 5 l Wasser am besten mittelst eines Heberrohres in dickem Strahle unter gutem Umrühren rasch einlaufen. Die Temperatur darf während dieser Operation 10° nicht übersteigen. Sollte nach dem Einfliessen der Nitritlösung Jodkaliumstärkepapier von der Lösung nicht deutlich gebläut werden, so muss man noch etwas Nitrit zusetzen.

Einstweilen hat man die erkaltete Kupferchlorürlösung mit 1 kg zerschlagenem Eis in einen grossen Topf von 30 l Inhalt gegeben und lässt sofort die Diazolösung aus einem Heberrohre in raschem Strome einlaufen, während man mit einem Holzlöffel gut umrührt.

Anfangs scheidet sich gelbes Diazobenzolkupferchlorür ab, bald aber zersetzt sich die feste Verbindung wieder und es entweicht lebhaft Stickstoff. Man überlässt die Flüssigkeit im zugedeckten Gefäss bis zum nächsten Tage der Ruhe. Das Chlorbenzol hat sich dann als schweres Oel am Boden abgesetzt; man entfernt die überstehende Flüssigkeit mittelst eines Hebers, giebt das Chlorbenzol in einen Porcellantopf mit doppelt tubulirtem Deckel und treibt es mit schwach gespanntem Wasserdampf ab. Zur wei-

teren Reinigung wäscht man das überdestillirte Oel mit Natronlauge, lässt es einige Zeit über gepulvertem Aetzkali stehen und destillirt. Man erhält 828 g reines Chlorbenzol, das sind 74% der theoretischen Ausbeute.

Vorgang.

Aromatische Diazoverbindungen vereinigen sich mit Kupferchlorür zu unbeständigen Verbindungen, welche sich unter Regenerirung des Kupferchlorürs wieder zersetzen, so dass für den gesammten Process die Wirkung des Kupferchlorürs nur als eine katalytische erscheint. Gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5.N{=}NCl = C_6H_5Cl + N_2$$

könnten theoretisch beliebige Mengen von Diazobenzolchlorid durch eine kleine Menge von Kupferchlorür in Chlorbenzol umgewandelt werden. Die Zusammensetzung der intermediär entstehenden Diazokupferchlorürverbindungen festzustellen, ist Sandmeyer nicht gelungen, so dass es ungewiss bleibt, ob sich ein oder zwei Moleküle Kupferchlorür mit einem Molekül Diazobenzol vereinigen. In dieser und den folgenden Vorschriften ist immer eine kleinere Menge von Kupferchlorür angewendet worden, da sich ergeben hat, dass die Ausbeuten darunter nicht leiden.

Die gewünschte Reaction verläuft glatt nur oberhalb der Zersetzungstemperatur der betreffenden Diazokupferchlorürverbindung, welche im vorliegenden Falle etwa bei 0° liegt. Diese Temperatur erheblich zu überschreiten empfiehlt sich nicht, da sich die Diazoverbindung sonst nach der bekannten Gleichung

$$C_6H_5.N{=}N.Cl + H_2O = C_6H_5OH + N_2 + HCl$$

für sich zersetzt.

Andererseits ist es auch nicht vortheilhaft, die Diazoverbindung der Einwirkung des Kupferchlorürs bei einer sehr niedrigen Temperatur zu lange zu überlassen, da sonst eine Reduction nach der Gleichung:

$$2C_6H_5.N{=}N.Cl + 2CuCl = C_6H_5.N{=}N.C_6H_5 + N_2 + 2CuCl_2$$

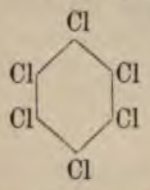
Platz greift, welcher übrigens stets nur ein geringer Theil (unter günstigen Bedingungen etwa 10%) des Diazobenzolchlorids unterliegt.

Das gebildete Azobenzol geht zum Theil mit den Wasserdämpfen über, ertheilt dem rohen Chlorbenzol eine gelbe Farbe und hinterbleibt bei der Rectification in noch unreiner Form.

Prüfung.

Chlorbenzol bilde eine farblose, bei 129—130° siedende Flüssigkeit, die bei 20° das spec. Gew. 1,107 zeige. Es erstarrt in einer Mischung von fester Kohlensäure mit Aether und schmilzt bei — 40°.

Perchlorbenzol, $C_6Cl_6 = 212,2$.



Synonyma: Julin's Chlorkohlenstoff; Hexachlorbenzol (Hexachlorbenzen).

Litteratur: Regnault, Liebig's Ann. 1839, **30**, 350; Müller, Jahresber. **1864**, 523; Basset, Zeitschr. **1867**, 732; Beilstein u. Kuhlberg, Liebig's Ann. 1869, **150**, 309; Berthelot, Jungfleisch, Liebig's Ann. 1870, Suppl.-Band, **7**, 256; Ruoff, Berichte 1876, **9**, 1483; Page, Liebig's Ann. **225**, 200.

Ausgangsmaterialien: Benzol, wasserfreies Eisenchlorid (s. Erdmann, Anleitung, S. 62).

Darstellung.

In eine beschlagene Retorte mit Tubus von ca. 1 l Inhalt bringt man 100 ccm Benzol und 10 g wasserfreies Eisenchlorid. Durch den Tubus der Retorte führt ein Gaszuleitungsrohr mit feinen Oeffnungen (vgl. S. 23), während der Hals der Retorte mit einem Rückflusskühler verbunden ist.

Nun leitet man Chlor ein, zunächst ohne die Retorte zu erhitzen; lässt die anfangs sehr lebhafte Reaction nach, so erwärmt man auf einem Volhard'schen Gasofen. Das entweichende Chlorwasserstoffgas fängt man am besten in zwei mit wenig Wasser gefüllten Woulff'schen Flaschen auf. Dieselben sind so verbunden, dass ein Zurücksteigen der Flüssigkeit ausgeschlossen ist (s. Erdmann, Anleitung, S. 71). Das Einleiten des Chlors wird so lange fortgesetzt bis die Entwickelung von Salzsäure aufhört. Dann entfernt man den Kühler und destillirt das Hexachlorbenzol in eine mit einem Pappdeckel versehene Porcellanschale.

Durch Umkrystallisiren aus Benzol erhält man das Hexachlorbenzol rein.

Vorgang.

$$C_6H_6 + 6\,Cl_2 = C_6Cl_6 + 6\,HCl.$$

Das wasserfreie Eisenchlorid wirkt als Chlorüberträger (Page).

Prüfung.

Perchlorbenzol krystallisire aus Benzol in langen, dünnen Prismen vom Schmelzpunkt 226° und vom Siedepunkt 326°. Sein spec. Gew. betrage 1,569. Perchlorbenzol ist unlöslich in kaltem

Weingeist, sehr schwer löslich in siedendem, leichter löslich in Benzol, namentlich in kochendem. Beim Erhitzen mit Natron und Glycerin liefert Perchlorbenzol Perchlorphenol $C_6Cl_5(OH)$.

Brombenzol.

$C_6H_5 . Br = 156,6.$

Synonyma: Phenylbromid (Brombenzen).

Litteratur: Ladenburg, Berichte 1874, **7**, 1685; Kraft, Berichte 1875, **8**, 1044; Sandmeyer, Berichte 1884, **17**, 2652; Schramm, Berichte 1885, **18**, 606; Gasiorowski u. Wayss, Berichte 1885, **18**, 1938; Gattermann, Berichte 1890, **23**, 1222.

Die Diazotirung des Anilins in bromwasserstoffsaurer Flüssigkeit vor sich gehen zu lassen ist nicht gut thunlich, da sich durch Einwirkung des Nitrits freies Brom bilden würde. Bei der im Folgenden beschriebenen Darstellung wird auf je 1 Molekül Diazobenzolsulfat eine Lösung von 1 Molekül Kupferbromür in 1 Molekül Bromkalium angewendet, so dass sich die Hälfte des angewendeten Broms in der wässerigen Endlauge befindet. Vermuthlich wird man mit der Hälfte der hier angegebenen Menge Kupferbromürlösung auskommen können, indessen sind von uns keine weiteren Versuche hierüber angestellt worden und in der Litteratur finden sich nur Vorschriften, die mit einem grossen Aufwand an Bromsalz oder gar an Bromwasserstoffsäure verknüpft sind.

Ausgangsmaterialien: Anilin; Brom; Bromkalium; Kupferdrehspähne; Natriumnitrit.

Requisiten: Ein Thontopf von 20 l Inhalt; eine grosse Porcellanschale oder Gefäss aus Holz oder Thon von 15 l Inhalt; gespannter Dampf; Eis.

Darstellung.

400 g Kupferdrehspähne werden mit 500 ccm Wasser übergossen und 135 ccm Brom zugegeben, wobei eine energische Einwirkung nicht stattfindet; diese tritt erst ein, wenn man etwas festes Bromkalium zugiebt. Man verhindert durch äussere Kühlung mit Wasser die Verflüchtigung des ins Sieden gerathenden Broms und giebt grössere Mengen von Bromkalium, im Ganzen 600 g, erst dann zu, wenn die anfangs sehr heftige Reaction nachlässt. Das zunächst entstandene Kupferbromid reducirt sich leicht und unter spontaner Erwärmung zu Bromür, welches in Verbindung mit dem Bromkalium in Lösung bleibt. Um die Reduction zu vervollständigen, giebt man noch 125 ccm Schwefelsäure und 125 ccm Wasser zu und kocht etwa eine Viertelstunde am Rückflusskühler, bis eine Probe der braunen undurchsichtigen Flüssigkeit durch Wasser weiss und vollständig gefällt wird.

Während die Kupferbromürlösung am Rückflusskühler erhitzt

wird, bereitet man sich nach folgendem Recept eine Lösung von Diazobenzolsulfat: 460 g Anilin werden in eine Mischung von 350 ccm concentrirter Schwefelsäure und 2 l Wasser eingetragen und der entstandene dicke Brei von Anilinsulfat nach dem Wiedererkalten mit 3 l Wasser verdünnt. Man giebt dann noch 4 kg fein zerschlagenes Eis hinzu und lässt, sobald die Temperatur auf 0° gesunken ist, unter tüchtigem Umrühren eine Lösung von 340 g Natriumnitrit in 3 l Wasser einlaufen. Sobald die Diazolösung auch nach 5 Minuten langem Stehen Jodkaliumstärkepapier noch kräftig blau färbt, ist die Operation beendet.

Ohne irgend Zeit zu verlieren, giebt man dann die einstweilen etwas erkaltete Kupferbromürlösung noch lauwarm — wollte man sie völlig erkalten lassen, so würde sie zu einem Krystallbrei erstarren — in einen Thontopf von etwa 20 l Inhalt, spült mit etwas Wasser nach und lässt sofort die Diazolösung durch ein weites, wassergefülltes Heberrohr im dicken Strahl einlaufen, indem man mit einem Holzlöffel kräftig umrührt, so lange die Stickstoffentwickelung noch lebhaft ist. Dann deckt man das Gefäss zu, damit die Reaction sich bis zum nächsten Tage vollende und das anfangs beständig durch die starke Gasentwickelung an die Flüssigkeitsoberfläche getriebene Brombenzol Zeit habe, sich als schwere Oelschicht am Boden zu sammeln. Man lässt dann durch einen Heber die wässerige Flüssigkeit ablaufen, füllt den Rückstand in einen verschliessbaren Porcellantopf und destillirt mit gespanntem Dampf. Man trennt die Oelschicht im Scheidetrichter vom Wasser, wäscht mit verdünnter Natronlauge und destillirt das über gepulvertem Aetzkali getrocknete Brombenzol aus einem Kolben, den man mit einem mit Glasperlen gefüllten Siedeaufsatz versehen hat.

Vorgang.

Das Diazobenzol wird unter der Einwirkung des Kupferbromürs gespalten:

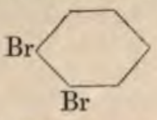
$$C_6H_5.N{=}N.OH + CuBr = C_6H_5Br + Cu.OH + N_2.$$

Durchaus nothwendig für das gute Gelingen der Reaction ist es, die Diazolösung sofort in die Kupferbromürlösung einlaufen zu lassen, ehe sie sich zu zersetzen beginnt.

Prüfung.

Brombenzol bilde eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 150—152° uncorr. siede und bei 20° das spec. Gew. 1,493 zeige.

Ortho-Dibrombenzol, $C_6H_4Br_2 = 235,3$.



Synonyma: o-Phenylenbromid (1-2-Dibrombenzen).

Litteratur: Riese, Liebig's Ann. 1872, **164**, 176; V. Meyer u. Stüber, Liebig's Ann. 1873, **165**, 178; Körner, Jahresber. **1875**, 303; Schiff, Monatshefte 1890, **11**, 334; Hosaeus, Monatshefte 1893, **14**, 325.

Ausgangsmaterialien: o-Dibromanilin; Aethylnitrit.

Wir geben nachfolgend die Vorschrift von Hosaeus, obwohl es sich wahrscheinlich mehr empfehlen wird, die Base in viel concentrirter Schwefelsäure zu lösen, mit freier salpetriger Säure zu diazotiren und in Alkohol einzutragen.

Darstellung.

Man löst 10 g o-Dibromanilin in kaltem Alkohol, giebt 1 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzu und versetzt mit 3 g Aethylnitrit. Die krystallinische Abscheidung von Dibromanilinsulfat verschwindet und die Mischung färbt sich intensiv roth. Man erwärmt am Rückflusskühler, wobei ganz langsame Gasentwickelung eintritt und kocht längere Zeit zur Vollendung der Reaction. Wenn die Gasentwickelung aufhört, verdünnt man die alkoholische Lösung mit viel Wasser, extrahirt das ausgeschiedene Oel mit Aether, trocknet die ätherischen Auszüge mit Chlorcalcium und fractionirt das nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Oel.

Vorgang.

$$C_6H_3Br_2.N{=}N.OH + 2H = C_6H_4Br_2 + N_2 + H_2O.$$

Prüfung.

o-Dibrombenzol bilde eine eigenthümlich riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 224° siede, in einer Kältemischung bei —5° erstarre und dann bei —1° schmelze.

Para-Dibrombenzol, $C_6H_4Br_2 = 235,35$.

Synonyma: p-Phenylenbromid (1-4-Dibrombenzen).

Litteratur: Couper, Ann. chim. phys. 1858, [3] **52**, 309; Riche u. Bérard, Liebig's Ann. 1865, **133**, 51; Mayer, Liebig's Ann. 1866, **137**, 221; Griess, Jahresber. **1866**, 454; Riese, Liebig's Ann. 1872, **164**, 162; Jannasch, Berichte 1877, **10**, 1355; H. Erdmann, Anleitung S. 57.

Ausgangsmaterialien: Benzol; Brom; wasserfreies Eisenbromür (Erdmann, Anleitung S. 63) oder wasserfreies Eisenchlorid.

Requisiten: Eine zweihalsige Woulff'sche Flasche.

Darstellung.

In eine trockene zweihalsige Woulff'sche Flasche giebt man 100 g Benzol und einige Gramme wasserfreies Eisenbromür und lässt durch einen zur feinen Spitze ausgezogenen Tropftrichter 135 ccm Brom zufliessen. Man stellt zu Anfang die Flasche in kaltes Wasser, um der stattfindenden starken Erwärmung und Verflüchtigung des Benzols zu begegnen. Das entweichende Bromwasserstoffgas wird durch Wasser absorbirt. Sobald die Gasentwickelung langsam zu werden beginnt, erwärmt man das die Flasche umgebende Wasser und erhitzt langsam zum Sieden. Den geschmolzen in der Flasche hinterbleibenden Rückstand giesst man in eine Retorte und destillirt. Das zu weissen Krystallen erstarrende Destillat wird abgepresst und mit eingesenktem Thermometer nochmals destillirt, wobei die Hauptmenge zwischen 215—220° übergeht. Dieselbe wird aus dem gleichen Gewicht an heissem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält etwa 110 g reines Dibrombenzol.

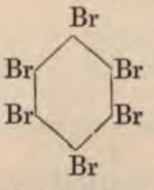
Vorgang.

Die geringe Menge von Eisenbromür wirkt als Bromüberträger. Es bildet sich neben dem p-Dibrombenzol etwas flüssiges Monobrombenzol und o-Dibrombenzol, welche durch Abpressen entfernt werden, während höher bromirte Produkte in den Destillationsrückständen bleiben. Die Reaction eignet sich zur bequemen Darstellung von Bromwasserstoffgas[1]. Wendet man statt des Bromürs Eisenchlorid an, so erhält man ebenfalls reines Dibrombenzol, aber salzsäurehaltige Bromwasserstoffsäure.

Prüfung.

p-Dibrombenzol bilde weisse monokline Prismen oder Blätter, die bei 87—88° schmelzen und bei 219° sieden.

Perbrombenzol, $C_6Br_6 = 550,4$.



Synonyma: Hexabrombenzol (Hexabrombenzen).

[1] Vgl. Erdmann, Anleitung S. 55; Bender, Präparatenkunde I, 108.

Litteratur: Gessner, Berichte 1876, **9**, 1507; Ruoff, Berichte 1877, **10**, 403; Scheufelen, Liebig's Ann. 1885, **231**, 189.

Ausgangsmaterialien: Benzol; Brom; wasserfreies Eisenchlorid (s. Erdmann, Anleitung, S. 62).

Requisiten: Eine mit Lehm beschlagene Retorte.

Darstellung.

Eine tubulirte, beschlagene Retorte mit Rückflusskühler wird mit 100 ccm Benzol und 10 g wasserfreiem Eisenchlorid beschickt. In den Tubus der Retorte wird mit Hülfe von Asbestschnur ein Tropftrichter eingedichtet. Durch diesen Trichter lässt man 410 ccm Brom ganz allmählich zutropfen. Anfangs erfolgt lebhafte Bromwasserstoffentwickelung; sobald dieselbe nachlässt, erhitzt man die Retorte auf einem Volhard'schen Gasofen so lange, bis die Entwickelung von Bromwasserstoffgas aufgehört hat. Jetzt entfernt man den Kühler und destillirt bei starker Flamme das entstandene Perbrombenzol in eine mit Pappdeckel versehene Porcellanschale über. Der während der Reaction entstehende Bromwasserstoff wird durch ein Glasrohr vom oberen Ende des Kühlers durch zwei wenig Wasser enthaltende Woulff'sche Flaschen geleitet. Letztere sind so verbunden, dass ein Zurücksteigen der Flüssigkeit unmöglich ist (siehe Erdmann, Anleitung, S. 71).

Das unreine Hexabrombenzol wird aus Toluol umkrystallisirt.

Vorgang.

$$C_6H_6 + 6\,Br_2 = C_6Br_6 + 6\,HBr.$$

Prüfung.

Perbrombenzol krystallisire aus Toluol in Nadeln, welche oberhalb 315° schmelzen. Es ist fast unlöslich in kochendem Alkohol, schwer löslich in Toluol, Chloroform und Benzol.

Diallyltetrabromid.

$C_6H_{10}Br_4 = 400{,}9$. $CH_2Br\text{-}CHBr\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHBr\text{-}CH_2Br$.

Synonyma: (1-2-5-6-Tetrabromhexan).

Litteratur: Tollens u. Wagner, Berichte 1873, **6**, 589; Sabanejew, Journ. russ. chem. Gesellsch. 1885, **17** [2], 35; Ciamician u. Anderlini, Berichte 1889, **22**, 2498.

Ausgangsmaterialien: Diallyl, Brom.

Darstellung.

Zwei Waschflaschen, von denen die eine mit 100 g Diallyl, die andere mit 170 ccm Brom beschickt ist, sind durch einen Schlauch

mit einander verbunden. An die Flasche mit Brom, welche durch Eis gekühlt ist, schliesst sich ein leeres, mit der Wasserluftpumpe verbundenes Gefäss. Durch Oeffnen der Wasserleitung wird nun ein langsamer Luftstrom durch den Apparat gesaugt, wodurch das Diallyl sich verflüchtigt und in Berührung mit dem Brom kommt. Hierbei entsteht eine ölige Verbindung, welche zuerst durch Erwärmen auf dem Wasserbade, dann durch Stehenlassen über Aetzkalk im Vacuum vom überschüssigen Brom befreit wird. Das erhaltene Bromprodukt erstarrt beim Stehen über Kalk zu einer festen Krystallmasse, die aber schon bei 50—52° schmilzt und noch nicht einheitlich ist. Man krystallisirt zuerst wiederholt aus verdünntem Weingeist, schliesslich aus Petroläther um und erhält so das reine Diallyltetrabromid vom Schmelzpunkt 63°.

Die bei der Reinigung des festen Tetrabromids abfallenden alkoholischen Mutterlaugen enthalten in geringer Menge eine ölige Bromverbindung, welche keine Neigung zur Krystallisation zeigt. Diese Verbindung hat auch die Zusammensetzung $C_6H_{10}Br_4$ und ist somit ein Isomeres des festen Körpers.

Vorgang.

$$CH_2{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2 + 4\,Br =$$
$$CH_2Br\text{-}CHBr\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHBr\text{-}H_2Br.$$

Prüfung.

Das Diallyltetrabromid bilde campherartige, vierseitige Säulen vom Schmelzpunkt 63°, welche sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigsäure und Benzol, dagegen schwer löslich im verdünnten Weingeist und Petroleumäther sind. Der Siedepunkt des flüssigen Diallyltetrabromids liegt bei 8 mm Druck zwischen 135—140°. Bei der Destillation mit überschüssigem festem Aetzkali sowie beim Kochen mit alkoholischem Kali bildet sich Dipropargyl und Dibromdiallyl (S. 51).

Tetramethyläthylenbromid, $C_6H_{12}Br_2 = 243{,}3$.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CBr\text{-}BrC\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}.$$

Synonyma: i-Dibromhexan (2-3-Dimethyl-2-3-dibrombuten).

Litteratur: Pawlow, Liebig's Ann. 1879, **196**, 124; Baeyer, Berichte 1893, **26**, 2563; Thiele, Berichte 1894, **27**, 455.

Ausgangsmaterialien: Pinacon oder Pinaconhydrat (s. S. 112).

Darstellung.

20 g Pinacon oder 40 g Hydrat werden in einem Becherglas geschmolzen und mit 200 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoff-

säure übergossen. Die Flüssigkeit erwärmt sich schwach und scheidet sehr reichlich Dibromid ab. Man lässt 48 Stunden stehen, saugt das grobkörnig ausgefallene Dibromid ab und wäscht mit Wasser nach. Ausbeute 30—32 g.

Vorgang.

$$\frac{CH_3}{CH_3}{>}C(OH)\text{-}(OH)C{<}\frac{CH_3}{CH_3} + 2\,HBr = \frac{CH_3}{CH_3}{>}CBr\text{-}BrC{<}\frac{CH_3}{CH_3} + 2\,H_2O.$$

Prüfung.

Tetramethyläthylenbromid bilde lange Nadeln, welche sehr leicht in Aether, etwas schwerer in Alkohol und Benzol löslich sind. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 140° nach Eltekow, nach Kaschirsky bei 169—170°. Tetramethyläthylenbromid geht bei der Behandlung mit nascirendem Wasserstoff in Tetramethyläthylen über (S. 54).

Jodbenzol.

$C_6H_5J = 203{,}4.$

Synonyma: Phenyljodid (Jodbenzen).

Litteratur: Scrugham, Liebig's Ann. 1854, **92**, 318; Schützenberger, Jahresber. **1861**, 349; **1862**, 251; Peltzer, Liebig's Ann. 1865, **136**, 197; Griess, Jahresber. **1866**, 447; Greene, Bulletin 1881, **36**, 234; Gattermann, Berichte 1890, **23**, 1222.

Sandmeyer hat seine vorzügliche Methode nicht auf die Darstellung jodirter Verbindungen angewandt, gleichwohl verdient sie auch für die Darstellung von Jodbenzol bei Weitem den Vorzug vor den in der Litteratur angegebenen sonstigen Verfahren.

Ausgangsmaterialien: Anilin; Jod; Jodkalium; Kupferspähne; Natriumnitrit.

Requisiten: Ein Thontopf von etwa 12 l Inhalt; eine grosse Porcellanschale oder ein Gefäss aus Holz oder Thon von 7 l Inhalt; gespannter Dampf; Eis.

Darstellung.

80 g Kupferdrehspähne werden mit 200 ccm Wasser übergossen und 127 g fein zerriebenes Jod zugegeben, wobei eine energische Einwirkung zunächst nicht stattfindet. Diese tritt erst ein, wenn man etwas festes Jodkalium zusetzt. Unter äusserer Kühlung mit Wasser giebt man nach und nach 170 g Jodkalium zu, dann kocht man noch etwa eine halbe Stunde am Rückflusskühler.

Während die Kupferjodürlösung am Rückflusskühler erhitzt wird, bereitet man sich nach folgendem Recept eine Lösung von Diazobenzolsulfat:

170 g Anilin werden in eine Mischung von 150 ccm concentrirter Schwefelsäure und 800 ccm Wasser eingetragen und der entstandene dicke Brei von Anilinsulfat nach dem Wiedererkalten mit 1200 ccm Wasser verdünnt. Man giebt dann noch $1^1/_2$ kg fein geschlagenes Eis hinzu und lässt, sobald die Temperatur auf 0^0 gesunken ist, unter tüchtigem Umrühren eine Lösung von 130 g Natriumnitrit in 1 l Wasser einlaufen. Sobald die Diazolösung auch nach fünfminutenlangem Stehen Jodkaliumstärkepapier noch kräftig blau färbt, ist die Operation beendet.

Ohne irgend Zeit zu verlieren, giebt man dann das einstweilen etwas erkaltete Kupferjodürjodkalium noch lauwarm in einen Thontopf von etwa 12 l Inhalt, spült mit etwas Wasser nach und lässt sofort die Diazolösung durch ein weites, wassergefülltes Heberrohr im dicken Strahle einlaufen, indem man mit einem Holzlöffel kräftig umrührt, so lange die Stickstoffentwickelung noch lebhaft ist. Darauf deckt man das Gefäss zu, damit die Reaction sich bis zum nächsten Tage vollende und das anfangs beständig durch die starke Gasentwickelung an die Flüssigkeitsoberfläche getriebene Jodbenzol Zeit habe, sich als schwere Oelschicht am Boden zu sammeln. Man lässt dann die wässerige Flüssigkeit durch einen Heber ablaufen, giebt den Rückstand in einen Kolben und destillirt mit Wasserdampf. Man trennt die Oelschicht im Scheidetrichter vom Wasser, wäscht mit verdünnter Natronlauge und destillirt das über grob gepulvertem Aetzkali getrocknete Jodbenzol aus einem Kolben, den man mit einem mit Glasperlen gefüllten Siedeaufsatz versehen hat.

Vorgang.

Das Diazobenzol wird unter der Einwirkung des Kupferjodürs gespalten:

$$C_6H_5\text{-}N{=}N\text{-}OH + CuJ = C_6H_5J + CuOH + N_2.$$

Auch das in Form von Jodkalium angewendete Jod wird in Jodbenzol verwandelt, indem es sich zuerst mit dem Kupferoxydul zu Jodkupfer umsetzt, welches dann wieder auf Diazobenzol einwirkt.

Durchaus nothwendig für das gute Gelingen der Reaction ist es, die Diazolösung sofort in die Kupferjodürlösung einlaufen zu lassen, ehe sie sich zu zersetzen beginnt.

Prüfung.

Jodbenzol bilde eine farblose Flüssigkeit, welche unter 754,5 mm Druck bei 187,5—188° siede (Schiff, Berichte 1886, **19**, 564) und bei 15° das spec. Gew. 1,833 zeige. Seine Lösung in Chloroform absorbirt Chlor unter Bildung von Phenyljodidchlorid (S. 66).

Phenyljodidchlorid.

$C_6H_5JCl_2 = 274,1.$

Synonyma: Jodbenzoldichlorid, salzsaures Jodosobenzol.

Litteratur: Willgerodt, Journ. prakt. Chem. 1886 [2] **33**, 154; Berichte 1892, **25**, 3499.

Ausgangsmaterialien: Jodbenzol (S. 64); Chloroform.

Requisiten: Ein Chlorentwickelungsapparat.

Darstellung.

Man beschickt einen kleinen Erlenmeyerkolben mit 10 g Jodbenzol, fügt 25 ccm Chloroform hinzu und leitet Chlor in die Lösung ein. Nach kurzer Zeit erstarrt die Mischung zu einem Krystallbrei; man saugt ab, trocknet bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Filtrirpapier und bewahrt das Phenyljodidchlorid in mit gut schliessenden Glasstöpseln versehenen Gefässen auf. Schöne Krystalle erhält man durch Umkrystallisiren aus Chloroform.

Vorgang.

$$C_6H_5J + Cl_2 = C_6H_5JCl_2.$$

Prüfung.

Phenyljodidchlorid bilde gelbe Nadeln, die schon bei 80° sich verändern und bei 115—120° unter Chlorabgabe zerfallen. In Chloroform, Benzol und in Eisessig ist es in der Wärme leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten; in Petroläther, Schwefelkohlenstoff und in Aether ist es sehr wenig löslich. Phenyljodidchlorid ist ein starkes Oxydationsmittel; es scheidet aus einer wässerigen Jodkaliumlösung sofort Jod aus; auch aus Jodmethyl oder Jodäthyl macht es Jod frei. Die Verbindung verhält sich wie das salzsaure Salz des Jodosobenzols (siehe dieses).

Reines Toluol.

$C_7H_8 = 91,8. \quad C_6H_5.CH_3.$

Synonyma: Methylbenzol (Methylbenzen).

Litteratur: Friswell, Chem. News 1893, **67**, 27.

Ausgangsmaterialien: Rohes Toluol.

Requisiten: Ein Rührwerk; ein Steinguttopf von 2 l Inhalt.

Darstellung.

In einem gut glasirten Steinguttopf von 2 l Inhalt mischt man 1 l käufliches Toluol mit 100 ccm Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,804[1] und rührt mit einem durch die Wasserturbine getriebenen Rührwerk 4 Stunden lang gut durch. Dann lässt man absitzen, trennt das Toluol von der Säure, wäscht es mit Wasser, dann mit Natronlauge und trocknet über Aetzkali. Das so gereinigte Produkt wird eine halbe Stunde lang mit 10 g Natriumdraht am Rückflusskühler gekocht und dann mit einem hohen Linnemann'schen Siedeaufsatz fractionirt.

Durch die Reinigungsoperationen verliert man nur etwa 5% vom Gewicht des Toluols; die Ausbeute beim Fractioniren ist natürlich wesentlich davon abhängig, ob ein von Benzol und von Xylol bereits völlig freies Toluol zur Anwendung gelangte.

Vorgang.

Das rohe Toluol ist, namentlich wenn es aus dem Theer der Oelgasanlagen bereitet ist, mit Paraffinen verunreinigt, von denen es durch Behandlung mit Schwefelsäure befreit wird. Würde man eine concentrirte Schwefelsäure anwenden, so würde man wegen der Löslichkeit des Toluols in der Säure zu grosse Verluste haben; eine Schwefelsäure von der oben angegebenen Concentration vermag das Toluol nicht zu lösen, löst dagegen die paraffinartigen Körper auf oder macht sie durch Polymerisiren schwerer flüchtig. Auch das dem Rohtoluol beigemengte Thiotolen geht in Form seiner Sulfosäure in Lösung. Die Rückstände von der Destillation des mit Schwefelsäure behandelten Toluols bestehen theilweise aus polymerisirten Körpern vom Siedepunkt 260—285°.

Prüfung.

Reines Toluol bilde eine farblose, in einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Aether nicht erstarrende Flüssigkeit, die bei 111° siede und bei 0° das spec. Gew. 0,8824 zeige.

Schüttle 10 ccm Toluol mit 10 ccm reiner Schwefelsäure (spec. Gew. 1,842); nach dem Schütteln müssen sich zwei scharf getrennte Schichten bilden und die Säure muss für 24 Stunden farblos bleiben. Bildet sich dagegen an der Berührungsstelle von Oel und Säure eine Emulsion, die sich erst nach 5—10 Minuten vollständig trennt, und ist die Säure mehr oder weniger hell orange gefärbt, so ist das Toluol noch nicht paraffinfrei.

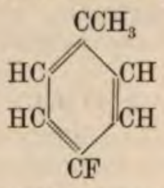
Nach etwa einer Stunde hat die Oberfläche der Säure dann eine tiefgrüne Färbung angenommen, nach 10—12 Stunden ist die ganze Säure grün oder schwarz und es ist der Geruch nach schwefliger Säure deutlich wahrnehmbar. Eine nochmalige Behandlung des Toluols mit Schwefelsäure ist alsdann nothwendig.

---

[1] Erhalten durch Mischen von 100 Gewichtstheilen gewöhnlicher concentrirter Säure mit 8 Gewichtstheilen Wasser.

Prüfung auf Thiotolen. — Löse ein Körnchen Isatin in 10 ccm nicht zu starker englischer Schwefelsäure und schüttle mit 10 ccm des gereinigten Toluols. Bei Gegenwart von Körpern der Thiophenreihe färbt sich die Schwefelsäureschicht beim Stehen prachtvoll blau. Ausserdem liefert thiotolenhaltiges Toluol mit Phenanthrenchinon die Laubenheimer'sche Reaction[1].

Para-Fluortoluol, $C_7H_7F = 109{,}9$.



Synonyma: p-Fluormethylbenzol (1-Methyl-4-fluorbenzen).

Litteratur: Paternò u. Oliveri, Gazzetta chim. ital. 1883, **13**, 535; Wallach, Liebig's Ann. 1886, **235**, 261.

Die Darstellung aromatischer Fluorverbindungen nach der Methode von Sandmeyer ist bis jetzt noch nicht versucht worden und man ist daher bis auf Weiteres für die Darstellung dieser Körper auf die von Wallach ausgearbeitete Methode angewiesen.

Ausgangsmaterialien: Toluol-p-diazodipiperidid (siehe dieses); Flusssäure.

Requisiten: Fass mit bleierner Kühlschlange; Kältemischung.

Darstellung.

In einen starkwandigen Glaskolben von 1 l Inhalt bringt man 20 g Toluol-p-diazodipiperidid, übergiesst es mit 40 ccm concentrirter Flusssäure und verbindet den Kolben sofort mit der unteren Oeffnung eines grösseren Schlangenkühlers aus Blei, der mit einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz umgeben ist. Das obere Ende dieses Rückflusskühlers steht mit einem abwärts in einen Glascylinder führenden Rohre in Verbindung, welches 1 cm tief in Quecksilber eintaucht. Auf das Quecksilber füllt man Wasser.

Die sehr stürmische Reaction beginnt meist nach kurzer Zeit von selbst; im anderen Falle wird sie durch Einstellen des Kolbens in lauwarmes Wasser eingeleitet, in jedem Falle aber durch Aufgiessen von kaltem Wasser gemässigt. Das bei der Reaction sich verflüchtigende Fluortoluol verdichtet sich grösstentheils in dem Bleirohr und fliesst in den Kolben zurück; ein Theil der höchst flüchtigen Verbindung wird aber immer von dem sich reichlich ent-

[1] Berichte 1875, **8**, 224; Odernheimer, daselbst 1884, **17**, 1338.

wickelnden Stickgase mit übergerissen und condensirt sich erst in dem vorgelegten Glas. Nach beendeter Reaction beschickt man einen neuen Literkolben mit den angegebenen Mengen von Piperidid und Flusssäure und verbindet ihn mit der Kühlvorrichtung. Nach der Aufarbeitung von etwa 5 Kolben schreitet man zur Isolirung des gebildeten Fluortoluols. Die vereinigten vollkommen abgekühlten Kolbeninhalte werden mit dem vom Quecksilber abgegossenen Inhalt des vorgelegten Glascylinders vereinigt und die auf der wässerigen Flusssäure schwimmende Oelschicht vermittelst des Scheidetrichters isolirt. Das rohe Oel mischt man mit 50 ccm Natronlauge und treibt das Fluortoluol mit Wasserdämpfen über. Nach Zusatz von Kochsalz lässt sich das Destillat im Scheidetrichter trennen; man trocknet das Fluortoluol mit grob zerstossenem Aetzkali und destillirt es, wobei fast alles von 116—117° übergehen muss.

Vorgang.

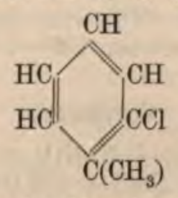
$$CH_3 . C_6H_4N{=}N{-}NC_5H_{10} + HF = CH_3 . C_6H_4F + N_2 + HNC_5H_{10}.$$

Die ausserordentliche Flüchtigkeit des Fluortoluols macht die beschriebenen besonderen Vorrichtungen zur Condensation nothwendig. Da das Fluortoluol fast das gleiche Gewicht wie Wasser hat, lässt es sich von reinem Wasser, obwohl es darin vollkommen unlöslich ist, nicht ohne Weiteres im Scheidetrichter trennen.

Prüfung.

Parafluortoluol bildet eine nach bitteren Mandeln riechende, sehr flüchtige Flüssigkeit vom Siedepunkt 116—117°. Sein spec. Gew. beträgt 0,992 bei 25°. Erhitze 1 g Fluortoluol mit 20 ccm Wasser, 2 g Chromsäure und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure einige Stunden im geschlossenen Rohr auf 160°. Nach dem Erkalten des Rohres findet man darin reine Fluorbenzoësäure in grossen glänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt 181—182°.

Ortho-Chlortoluol, $C_7H_7Cl = 126,2$.



Synonyma: o-Chlormethylbenzol (1-Methyl-2-chlorbenzen).

Litteratur: Hübner u. Majert, Berichte 1873, **6**, 790; Beilstein u. Kuhlberg, Liebig's Ann. 1870, **156**, 79; Sandmeyer, Berichte 1890, **17**, 265; H. Erdmann u. Schwechten, Liebig's Ann. 1890, **260**, 55; H. Erdmann, Liebig's Ann. 1893, **272**, 141.

Ausgangsmaterialien: o-Toluidin (technisch, frei von p-Toluidin), Kupferchlorid, Kupfer, Natriumnitrit.

Requisiten: Eis.

Darstellung.

Zunächst stellt man eine Kupferchlorürlösung her, indem man 440 g Kupferchlorid, 210 g Kupfer, 1840 ccm rohe Salzsäure und 370 ccm Wasser in einem 4 l haltenden Kolben mischt und die anfangs dunkel schwarzgrüne Flüssigkeit bis zum Hellwerden erhitzt. Während diese Lösung im lose bedeckten Kolben erkaltet, wird die Diazotirung des o-Toluidins vorgenommen.

1100 ccm Salzsäure werden langsam in ein Gemisch von 1 kg o-Toluidin und 1 l Wasser eingerührt und das Ganze nach dem Erkalten in 6 l Wasser gegossen. Hierauf werden noch 1½ l Salzsäure und 7 kg fein geschlagenes Eis zugegeben. Sobald die Temperatur auf etwa 0° gesunken ist, lässt man in die in einem Holzbottich oder Thontopf befindliche Flüssigkeit unter tüchtigem Umrühren eine Lösung von 640 g Natriumnitrit in 5 l Wasser zufliessen. Sollte nach dem Einfliessen der Nitritlösung Jodkaliumstärkepapier sich nicht bläuen, so ist noch ein wenig Nitrit hinzuzufügen.

Die mit 1 kg Eis auf 0° gebrachte Kupferchlorürlösung giebt man in einen 30 l fassenden Topf und lässt nun die Diazolösung in ziemlich raschem Strome einlaufen, während man mit einem Holzlöffel gut umrührt. Anfangs erstarrt die Masse zu einer rothbraunen Kupferverbindung, bis die Temperatur auf 27° gestiegen ist, dann findet Zersetzung statt, die feste Verbindung verschwindet und es scheidet sich ein Oel ab, das man von der übrigen Flüssigkeit trennt und mit Wasserdampf abtreibt. Man erhält 920 g Rohchlortoluol. Um es von mitentstandenem Kresol und färbenden Beimengungen zu befreien, wird es zunächst zweimal mit 250 ccm einer 10%igen Natronlauge gewaschen und danach lässt man es mit gepulvertem Aetznatron über Nacht stehen. Nun wird das durch diese Behandlung auf 896 g reducirte Chlortoluol aus einem Kolben mit einem nicht zu kurzen Linnemann'schen Siedeaufsatz, den man mit Glasperlen gefüllt hat, der fractionirten Destillation unterworfen. Bis 150° gehen 31, von 150—160°: 832, über 160°: 33 g über. Nochmalige Fraction ergiebt: bis 156°: 22 g, von 156—160°: 820 g, über 160°: 28 g; das sind 82% von angewendeten Orthotoluidin oder 70% der Theorie an zwischen 156—160° siedendem Chlortoluol.

Vorgang.

$$CH_3.C_6H_4NH_2 + 2HCl + NaNO_2 = C_6H_4CH_3.N{=}N.Cl + NaCl + 2H_2O.$$

$$CH_3.C_6H_4N{=}N.Cl = CH_3.C_6H_4.Cl + N_2.$$

Zersetzt sich der Diazokörper bevor sich eine Kupferverbindung bilden kann, so entsteht Kresol:

$$CH_3.C_6H_4N{=}N.Cl + H_2O = CH_3.C_6H_4OH + N_2 + HCl.$$

Bleibt die Temperatur unterhalb der Zersetzungstemperatur der Kupferverbindung, so geht die Stickstoffabspaltung zu langsam vor sich und bleibt unvollständig, indem ein Theil der Kupferchlorürverbindung durch das freiwerdende überschüssige Kupferchlorür unter Bildung von Azotoluol reducirt wird:

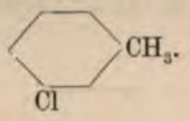
$$2\,CH_3.C_6H_4N{=}N.Cl + 2\,CuCl = CH_3.C_6H_4N{=}N.C_6H_4.CH_3 + N_2 + 2\,CuCl_2.$$

Obwohl das Azotoluol leicht flüchtig ist, wird es durch zweimalige Fractionirung mit Siedeaufsatz vollständig zurückgehalten.

Prüfung.

Orthochlortoluol bilde ein wasserhelles Oel und siede bei 157°. Ueber die Einwirkung von Chlor in der Hitze siehe S. 76.

Meta-Chlortoluol, $C_7H_7Cl = 126{,}2$.



Synonyma: (1-Methyl-3-chlorbenzen).

Litteratur: Wroblevsky, Liebig's Ann. 1873, **168**, 199; Seubert, Berichte 1889, **22**. 2520.

Ausgangsmaterialien: Salzsaures m-Chlor-p-Toluidin (siehe dieses); Zinnchlorür; Natriumnitrit; Kupfervitriol.

Darstellung.

Man mischt 500 g rohes salzsaures m-Chlor-p-Toluidin mit 300 ccm concentrirter Salzsäure und 4 l Wasser und lässt in die durch Eis gut abgekühlte Lösung eine Lösung von 200 g Natriumnitrit in 2 l Wasser rasch unter gutem Umrühren einlaufen. Diese Diazolösung lässt man in eine gut gekühlte Lösung von 1350 g krystallisirtem Zinnchlorür in 1200 ccm concentrirter Salzsäure unter Umrühren einfliessen. Wenn dabei eine Stickstoffentwickelung eintritt, liegt dies meist an mangelhafter Kühlung. Nach kurzem Stehen lässt man die salzsaure Hydrazinlösung aus einem Tropftrichter in eine siedende Lösung von 1500 g krystallisirtem Kupfervitriol in 1 l Wasser, die sich in einem mit Kühler verbundenen Kolben von 5 l Inhalt befindet, einfliessen. Mit dem Wasser destillirt m-Chlortoluol über, das man im Scheidetrichter abhebt, mit gepulvertem Aetzkali trocknet und destillirt.

Vorgang.

Zunächst entsteht salzsaures Diazochlortoluol:

$$C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CH_3\\Cl\\NH_2\end{matrix}\right. + NaNO_2 + 2HCl = C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CH_3\\Cl\\N:N.Cl\end{matrix}\right. + NaCl + 2H_2O.$$

Dieses wird durch die Behandlung mit Zinnchlorür in salzsaures Chlortolylhydrazin übergeführt:

$$C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CH_3\\Cl\\N:N.Cl\end{matrix}\right. + 4H = C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CH_3\\Cl\\NH.NH_2.HCl,\end{matrix}\right.$$

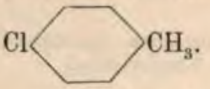
aus dem man durch Behandlung mit Kupfersulfat die Diazogruppe eliminirt:

$$C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CH_3\\Cl\\NH.NH_2.HCl\end{matrix}\right. + 2CuSO_4 = C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix} + 2N + H_2SO_4 + Cu_2SO_4.$$

Prüfung.

m-Chlortoluol bilde eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 156°. Durch Chromsäure wird es zu m-Chlorbenzoesäure oxydirt. Sein spec. Gew. bei 20° ist 1,072 (Seubert).

Para-Chlortoluol, $C_7H_7Cl = 126{,}2$.



Synonyma: p-Chlormethylbenzol (1-Methyl-4-chlorbenzen).

Litteratur: Beilstein u. Geitner, Liebig's Ann. 1866, **139**, 334; Hübner u. Majert, Berichte 1873, **6**, 794; Aronheim u. Dietrich, Berichte 1875, **8**, 1402; Gasiorowski u. Wayss, Berichte 1885, **18**, 1939; H. Erdmann, Liebig's Ann. 1893, **272**, 141.

Ausgangsmaterialien: p-Toluidin (technisches); Kupferchlorid; Kupferdrehspähne; Natriumnitrit.

Requisiten: Eis; ein Topf von ca. 30 l Inhalt; ein Porcellantopf mit doppelt tubulirtem Deckel.

Darstellung.

In einem 4 l fassenden Kolben kocht man 440 g krystallisirtes Kupferchlorid mit 210 g Kupferdrehspähnen, 1840 ccm roher Salzsäure und 370 ccm Wasser bis zum Hellwerden der anfangs dunkel schwarzgrünen Flüssigkeit.

Sobald diese Kupferlösung hell geworden ist, trägt man in

ein Gemisch von 1 kg technischem Para-Toluidin mit 1 l Wasser 1100 ccm rohe Salzsäure unter Umrühren ein, verdünnt mit 6 l Wasser und giebt die so erhaltene, nicht mehr zu warme Lösung in einen Holzbottich oder Thontopf von etwa 25 l Inhalt. Hier werden der Lösung noch 1 ½ l rohe Salzsäure und 7 kg fein zerschlagenes Eis zugegeben. Sobald die Temperatur der Lösung auf 0° gesunken ist, lässt man unter gutem Umrühren eine Lösung von 640 g technischem Natriumnitrit in 5 l Wasser in dickem Strahle aus einem Heber rasch einfliessen. Dabei darf das Eis in der Flüssigkeit nie ganz verschwinden und die Temperatur soll stets unter + 10° bleiben. Diese Diazolösung, die Jodkaliumstärkepapier deutlich blau färben muss, lässt man nun ohne Verzug in dickem Strahle zu der Kupferchlorürlösung zulaufen, die, auf etwa 50° abgekühlt, sich in einem Topf von etwa 30 l Inhalt befindet, und rührt dabei gut um. Das zunächst ausfallende p-Diazotoluolkupferchlorür zersetzt sich bei einer Temperatur von 30—40° schnell unter kräftiger Stickgasentwickelung und es scheidet sich ein schweres, bräunliches Oel ab; man lässt den zugedeckten Topf bis zum nächsten Tage stehen, lässt mittelst eines Hebers die wässerige Flüssigkeit ablaufen und destillirt das Chlortoluol aus einem mit doppelt tubulirtem Deckel versehenen Porcellantopf mit schwach gespanntem Wasserdampf. Man erhält 1026 g rohes p-Chlortoluol, die man zur weiteren Reinigung zweimal mit je 250 ccm einer 10%igen Natronlauge wäscht, mit gepulvertem Aetzkali eine Nacht stehen lässt und dann fractionirt. Man erhält 950 g zwischen 158 und 162° siedendes p-Chlortoluol.

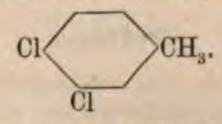
Vorgang.

Vergleiche Chlorbenzol (S. 56).

Prüfung.

Para-Chlortoluol bilde ein farbloses, bei 160—161° siedendes Oel, das bei 27° das spec. Gew. 1,073 hat. In einer Kältemischung abgekühlt, erstarre es vollständig zu grossen weissen, blätterigen Krystallen, die bei + 6,5° schmelzen. Ueber die Einwirkung von Chlor auf p-Chlortoluol in der Hitze siehe S. 77.

2-4-Dichlortoluol, $C_7H_6Cl_2 = 160,5$.



Synonyma: o-p-Dichlormethylbenzol (1-Methyl-2-4-dichlorbenzen).

Litteratur: Lellmann u. Klotz, Liebig's Ann. 1885, **231**, 314; H. Erdmann, Berichte 1891, **24**, 2770.

Ausgangsmaterialien: Salzsaures m-Tolylendiamin; Natriumnitrit; Kupferchlorid; Kupferdrehspähne.

Requisiten: Gespannter Dampf.

Bei der Empfindlichkeit der Diamine gegen salpetrige Säure kann man bei der Umwandlung des Tolylendiamins in Dichlortoluol nicht zuerst die Diazoverbindung herstellen und diese auf Kupferchlorür einwirken lassen, sondern muss die weniger empfehlenswerthe Modification der Sandmeyer'schen Methode anwenden. Nachstehende Vorschrift ist vielleicht noch der Verbesserung fähig; namentlich wäre noch zu versuchen, ob die Einwirkung des Nitrits bei niedriger Temperatur glatter verläuft und ob die Menge des angewendeten Kupferchlorürs die Ausbeute wesentlich beeinflusst.

Darstellung.

200 g Kupferchlorid werden in 1 l Salzsäure (spec. Gew. 1,175) gelöst und mit 150 g Kupferspähnen bis zur Entfärbung gekocht. Dann löst man 1 kg salzsaures Metatolylendiamin[1] in 1 l Wasser unter Zusatz von 1 l Salzsäure, giebt beide Lösungen zusammen in einen grossen irdenen Topf und lässt in das heisse Gemisch etwa 9 l einer 10%igen Natriumnitritlösung im dünnen Strahle unter beständigem Umrühren so lange einlaufen, als das Nitrit noch unter kräftiger Stickstoffentwickelung verbraucht wird. Beim Stehen setzt sich das Dichlortoluol als schweres schwarzes Oel zu Boden, welches nach dem Abheben der überstehenden Flüssigkeit mit Wasserdampf destillirt wird. Das übergehende Rohprodukt enthält noch phenolartige Körper und ist von Azoverbindungen roth gefärbt. Man wäscht dasselbe mit Natronlauge, trocknet mit festem Aetzkali unter Erwärmen und destillirt. Sollte das Destillat noch eine gelbliche Farbe besitzen, so muss es nochmals mit Aetzkali behandelt werden. Bei einer zweiten Destillation geht dann das Dichlortoluol vollständig wasserhell bei 196—197,5° über.

Aus 1 kg m-Tolylendiamin wurden ohne besondere Vorsichtsmassregeln direkt 370 g reines, innerhalb 1½° siedendes Dichlortoluol erhalten. Das sind 45% der theoretischen Ausbeute.

Vorgang.

$$CH_3.C_6H_3{=}(NH_2)_2 + 2\,NaNO_2 + 4\,HCl = CH_3.C_6H_3{=}(N{:}N.Cl)_2 + 4\,H_2O + 2\,NaCl.$$

$$CH_3.C_6H_3{=}(N{:}N.Cl)_2 = CH_3.C_6H_3{<}^{Cl}_{Cl} + 4\,N.$$

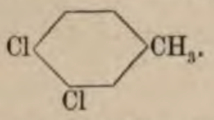
Prüfung.

2-4-Dichlortoluol bilde eine wasserhelle, stark lichtbrechende, toluolartig riechende Flüssigkeit, welche bei 196—197,5° siede und

[1] Das technische Salz, wie es A. Gerber & Co. in Basel zu sehr billigem Preise liefert, ist zu diesem Zwecke direkt brauchbar.

bei 20° das spec. Gew. 1,246 (bezogen auf Wasser von 20°) zeige. Von verdünnter Salpetersäure wird das Dichlortoluol langsam zu o-p-Dichlorbenzoësäure (Schmelzpunkt 158°) oxydirt. Durch Chlorirung bei Gegenwart von Chlorphosphor gewinnt man 2-4-Dichlorbenzalchlorid, der sich zu 2-4-Dichlorbenzaldehyd (siehe diesen) verseifen lässt.

3-4-Dichlortoluol, $C_7H_6Cl_2 = 160,5$.



Synonyma: m-p-Dichlormethylbenzol (1-Methyl-3-4-dichlorbenzen).

Litteratur: Lellmann u. Klotz, Liebig's Ann. 1885, **231**, 331; H. Erdmann, Berichte 1891, **24**, 2770.

Ausgangsmaterialien: Rohes salzsaures m-Chlor-p-toluidin (siehe dieses); Natriumnitrit; Kupferchlorid; Kupferdrehspähne.

Requisiten: Gespannter Dampf.

Darstellung.

340 g Kupferchlorid werden in 1480 ccm roher Salzsäure (vom spec. Gew. 1,175) gelöst und mit 200 g Kupferdrehspähnen bis zur Entfärbung gekocht. Dann löst man 700 g rohes salzsaures m-Chlor-p-Toluidin in 7 l Wasser und 400 ccm concentrirter Salzsäure, kühlt durch Einwerfen von 3 kg gestossenem Eis auf 0° ab und lässt eine Lösung von 275 g Natriumnitrit in 3 l Wasser in dünnem Strahle unter beständigem Umrühren einlaufen. Diese Diazolösung giebt man in dickem Strahle zu der noch warmen Kupferchlorürlösung hinzu, die man in einen grossen irdenen Topf gegossen hat: es beginnt eine lebhafte Stickgasentwickelung und bis zum nächsten Tage setzt sich das Dichlortoluol als schweres schwarzes Oel zu Boden; man hebt die überstehende wässerige Flüssigkeit ab und destillirt das Oel mit Wasserdampf. Das überdestillirte Rohprodukt wäscht man mit Natronlauge, trocknet mit festem Aetzkali unter Erwärmen und destillirt. Sollte das Destillat noch eine gelbliche Farbe besitzen, so muss es nochmals mit Aetzkali behandelt werden. Die Ausbeute ist gut.

Vorgang.

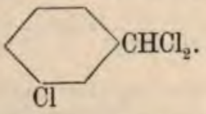
$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\Cl\\NH_2\end{cases} + NaNO_2 + 2HCl = C_6H_3\begin{cases}CH_3\\Cl\\N:N.Cl\end{cases} + NaCl + 2H_2O.$$

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\Cl\\N:N.Cl\end{cases} = C_6H_3\begin{cases}CH_3\\Cl\\Cl\end{cases} + 2N.$$

Prüfung.

3-4-Dichlortoluol bilde eine stark lichtbrechende, farblose, bewegliche Flüssigkeit, deren Siedepunkt unter 741 mm Druck bei 200,5° liegt (Lellmann und Klotz); das spec. Gew. bei 20° C. ist 1,251, bezogen auf Wasser von 20° C. Bei der Oxydation mit Salpetersäure bei 140° entsteht die 3-4-Dichlorbenzoësäure vom Schmelzpunkt 201°.

Ortho-Chlorbenzalchlorid, $C_7H_5Cl_3 = 194{,}90$.



Litteratur: Henry, Berichte 1869, **2**, 135; H. Erdmann, Liebig's Ann. 1893, **272**, 151.

Ausgangsmaterialien: Orthochlortoluol; Phosphorpentachlorid.

Requisiten: Ein Oelbad; ein grösserer Chlorentwickelungsapparat.

Darstellung.

Ein mit 750 g völlig trockenem Ortho-Chlortoluol (s. S. 69) und 23 g Phosphorpentachlorid beschickter Kolben von 1½—2 l Inhalt wird in einem hellen Raume im Oelbade auf 150—180° erhitzt. Nur der untere Theil des Kolbens darf in das Oel eintauchen, damit von oben her genügend Licht in den Kolben fällt. Mittelst eines Glasrohres, dessen unteres Ende eine mit vielen Löchern versehene Kugel bildet (Fig. 38, S. 23), leitet man nun einen recht kräftigen, trockenen Chlorstrom[1] durch das Chlortoluol. Ein nicht zu kleiner Rückflusskühler condensirt die fortgerissenen Dämpfe, während die gebildete Salzsäure und etwa der Reaction entgangenes Chlorgas in vorgelegten Absorptionsgefässen mit Wasser und Natronlauge unschädlich gemacht werden. Wenn das Gewicht des Kolbens um 380—400 g zugenommen hat, unterbricht man die Chlorirung und fractionirt eine kleine Probe des nur schwach gelb gefärbten Reactionsproduktes.

Wenn diese zwischen 226 und 236° übergeht, ist die Operation beendet und gelungen; man braucht dann die Hauptmenge

---

[1] Siehe Erdmann, Anleitung S. 68.

des Produktes nicht erst zu destilliren, da dasselbe zur Weiterverarbeitung (s. o-Chlorbenzaldehyd) genügend rein ist. Um ganz reines o-Chlorbenzalchlorid herzustellen, fractionirt man das Rohprodukt und fängt das zwischen 227 und 230° siedende gesondert auf.

Vorgang.

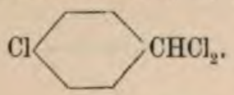
$$C_6H_4<^{CH_3}_{Cl} + 4\,Cl = C_6H_4<^{CHCl_2}_{Cl} + 2\,HCl.$$

Für die Chlorirung der Toluolderivate sind drei Punkte zu beobachten, falls nicht die Hauptmenge des eingeleiteten Chlors unverändert den Apparat durchströmen soll. Einmal muss das Gas absolut trocken und in sehr feiner Vertheilung der Flüssigkeit dargeboten werden; dann ist die Reaction bei hellem Tageslicht auszuführen — direktes Sonnenlicht, sowie künstliche starke Lichtquellen bieten keinen sehr wesentlichen Vortheil vor dem zerstreuten Tageslicht; endlich muss ein Chlorüberträger zugesetzt werden, als solcher eignet sich besonders gut das Phosphorpentachlorid.

Prüfung.

Ortho-Chlorbenzalchlorid bilde eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von scharfem, brennendem Geschmack und starkem Geruch, es siede bei 227—230° und zeige bei 9° das spec. Gew. 1,413. Von Wasser wird es sehr leicht zersetzt und wird in feuchtem Zustande schon nach kurzer Zeit sauer.

Para-Chlorbenzalchlorid, $C_7H_5Cl_3 = 194,9$.



Litteratur: Beilstein u. Kuhlberg, Liebig's Ann. 1868, **146**, 327; H. Erdmann, Liebig's Ann. 1893, **272**, 151.

Ausgangsmaterialien: p-Chlortoluol (s. S. 72); Phosphorpentachlorid.

Requisiten: Ein grosser Chlorentwickelungsapparat.

Darstellung.

Die Chlorirung des Para-Chlortoluols wird vollkommen analog der des Ortho-Chlortoluols (s. S. 76) geleitet. Hauptbedingungen für ein gutes Gelingen der Chlorirung sind auch hier: absolute Trockenheit und möglichst feine Vertheilung des Chlors (Einleiten durch ein Rohr, das in eine mit vielen feinen Oeffnungen versehene Kugel

endet, vgl. S. 23); gute Belichtung des das Chlortoluol enthaltenden Kolbens; Anwesenheit von Phosphorpentachlorid.

Wenn eine Probe des bei der Chlorirung des Para-Chlortoluols gewonnenen Para-Chlorbenzalchlorids den richtigen Siedepunkt 234° zeigt, ist die Hauptmenge zur Verarbeitung auf p-Chlorbenzaldehyd rein genug und braucht nicht erst destillirt zu werden.

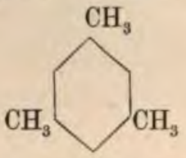
Vorgang.

$$C_6H_4{<}{}^{CH_3}_{Cl} + 4\,Cl = C_6H_4{<}{}^{CHCl_2}_{Cl} + 2\,HCl.$$

Prüfung.

p-Chlorbenzalchlorid siede vollkommen unzersetzt bei 234°. Beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure oder rauchender Schwefelsäure spaltet es sich in Salzsäure und p-Chlorbenzaldehyd (siehe diesen).

Mesitylen, $C_9H_{12} = 119,7$.



Synonyma: Symmetrisches Trimethylbenzol (1-3-5-Trimethylbenzen).

Litteratur: Fittig u. Brückner, Liebig's Ann. 1868, **147**, 43; Varenne, Bulletin 1883, **40**, 266; Küster u. Stallberg, Liebig's Ann. 1894, **278**, 210.

Ausgangsmaterialien: Aceton (käuflich).

Darstellung.

Zu 1900 ccm käuflichen Acetons (Siedepunkt 56—58°) wird am Rückflusskühler nach und nach ein Gemisch aus 850 ccm roher concentrirter Schwefelsäure und 750 ccm Wasser gegeben. Man lässt dieses Gemisch 24 Stunden stehen und destillirt dann je 700 ccm aus einer grossen tubulirten Retorte. Anfangs destillirt unverändertes Aceton; sobald im Retortenhalse auftretende Streifen erkennen lassen, dass Mesitylen überzugehen beginnt, wird die Vorlage gewechselt. Fängt nach längerem Destilliren der Retorteninhalt an zu schäumen, so bläst man einen kräftigen Wasserdampfstrahl ein, der sofort das Schäumen unterbricht und das fertig gebildete Mesitylen rasch überführt.

Geht kein Kohlenwasserstoff mehr über, was man am Ver-

schwinden der Streifen im Retortenhalse erkennt, so unterbricht man die Destillation, entleert die Retorte kochend heiss und beschickt sie von Neuem. Die vereinigten Destillate werden im Scheidetrichter von der wässerigen Schicht getrennt, mit Natronlauge durchgeschüttelt, wieder getrennt und destillirt. Anfangs destillirt unverändertes Aceton über, die Fraction 150—200° enthält das Mesitylen. Beim nochmaligen Fractioniren geht diese Fraction fast vollständig von 160—190° über. Nun wird noch zweimal über Natrium destillirt, wobei man endlich reines Mesitylen als Flüssigkeit vom Siedepunkt 163—167° erhält.

Die Ausbeute bleibt weit hinter der theoretischen zurück; man gewinnt etwa 400 g Aceton unverändert wieder und erhält etwas über 100 g reines Mesitylen, entsprechend 13½ % der theoretischen Ausbeute.

Vorgang.

$$3CH_3.CO.CH_3 = C_6H_3(CH_3)_3 + 3H_2O.$$

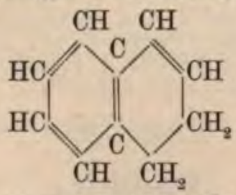
Die Schwefelsäure condensirt das Aceton unter Wasseraustritt zu Mesitylen. Der Rückstand in der Retorte enthält anderweitige hochmoleculare Verbindungen und wird beim Erkalten fest.

Prüfung.

Mesitylen bilde eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 163 bis 164,5°. Das spec. Gew. des Kohlenwasserstoffs beträgt bei 9,8° 0,8694.

Mesitylen ist durch sein Trinitroderivat charakterisirt, das aus Benzol in derben Krystallen anschiesst, während das Trinitroderivat des unsymmetrischen Trimethylbenzols (Pseudocumol) in Nadeln krystallisirt. Verdünnte Salpetersäure oxydirt Mesitylen zu Mesitylensäure $C_9H_{10}O_2$ und Uvitinsäure $C_9H_8O_4$. Chromsäuregemisch erzeugt nur Essigsäure. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehen Uvitinsäure und Trimesinsäure.

Dihydronaphtalin, $C_{10}H_{14} = 129,7$.



Litteratur: Graebe u. Guye, Berichte 1883, **16**, 3032; Bamberger u. Lodter, Berichte 1887, **20**, 1704, 3075; Bamberger u. Boekmann, Berichte 1887, **20**, 1712.

Ausgangsmaterialien: Naphtalin; Natrium; käuflicher absoluter Alkohol.

Darstellung.

Man beschickt einen Kolben mit seitlichem Ansatz (s. S. 16) mit 500 ccm absolutem Alkohol, setzt in den Ansatz einen Rückflusskühler ein und verschliesst den Hals des Kolbens mit einem Stopfen. Man löst nun unter Erwärmen in dem Alkohol 64 g Naphtalin auf und fügt zu der kochenden Lösung allmählich 40 g in feine Scheiben geschnittenes Natrium hinzu. Bei tüchtigem Umschütteln des Kolbens und anhaltendem Erwärmen auf dem Wasserbade löst sich das Natrium bald auf. Man destillirt dann den Alkohol ab und giebt zu der noch heissen rückständigen Masse 200 ccm Wasser, wobei sich das Hydrirungsprodukt ölförmig auf dem Wasser abscheidet. Man trennt dasselbe im Scheidetrichter, trocknet es mit grob gestossenem Aetzkali, kocht einige Minuten mit etwas fein geschnittenem Natrium und fractionirt.

Die Ausbeute beträgt etwa 45 g.

Vorgang.

$$C_{10}H_8 + 2H = C_{10}H_{10}.$$

Prüfung.

Dihydronaphtalin bilde ein stark lichtbrechendes, zähflüssiges Oel, welches nur wenig nach Naphtalin riecht und unter einem Druck von 713 mm bei 211° (corrigirt) siedet. Bei Winterkälte erstarrt es zu grossen, glasglänzenden Tafeln, welche bei 15,5° schmelzen. Dihydronaphtalin verbindet sich bei Anwesenheit von Schwefelsäure leicht mit Phenol zu Tetrahydronaphtylphenol (siehe S. 105).

Dipenten.

$$C_{10}H_{16} = 135,7.$$

Litteratur: Himly, Liebig's Ann. 1838, **27**, 40; Hirzel, Jahresber. **1854**, 592; Williams, Jahresber. **1860**, 495; Kraut u. Wahlporss, Liebig's Ann. 1863, **128**, 294; Bouchardat, Bulletin 1875, **24**, 112; Hell u. Stärke, Berichte 1884, **17**, 1971, 1975; Wallach u. Brass, Liebig's Ann. 1884, **225**, 298; Wallach, Liebig's Ann. 1885, **227**, 296; 1885, **230**, 244, 246; 1887, **239**, 18; 1888, **245**, 197; 1888, **246**, 225; Wallach, Liebig's Ann. 1893, **275**, 104.

Ausgangsmaterialien: Terpineol, Kaliumdisulfat.

Darstellung.

100 g Terpineol werden mit 200 g scharf getrocknetem Kaliumdisulfat innig gemengt und im Paraffinbade am Rückflusskühler eine Stunde lang auf 180—190° erhitzt. Das entstandene Produkt wird

mit Wasserdampf übergetrieben, abgehoben, mit Aetzkali getrocknet und rectificirt. Die Hauptmenge geht zwischen 178—180° über. Ausbeute etwa 50 g.

Vorgang.

$$C_{10}H_{18}O - H_2O = C_{10}H_{16}.$$

Prüfung.

Citronenartig riechende Flüssigkeit, siede bei 179—180° und zeige bei 15° das spec. Gew. 0,850.

Camphen.

$$C_{10}H_{16} = 135{,}7.$$

Synonyma: Borneocamphen, Camphercamphen.

Litteratur: Riban, Ann. chim. phys. 1875, [5] **6**, 383; Montgolfier, Ann. chim. phys. 1878, [5] **14**, 104; Kachler, Liebig's Ann. 1879, **197**, 96; Kachler u. Spitzer, Liebig's Ann. 1880, **200**, 341; Wallach, Liebig's Ann. 1885, **230**, 233; Berichte 1892, **25**, 918.

Ausgangsmaterialien: Bornylchlorid, Anilin.

Darstellung (Wallach).

100 g reines und ganz trockenes Bornylchlorid (S. 85) werden mit 100 g Anilin in einem Porcellanbecher im Oelbad erwärmt. Noch unterhalb des Kochpunktes des Anilins tritt plötzlich und energisch die Umsetzung ein, die Masse erstarrt durch Abscheidung von Anilinhydrochlorat und braucht nicht weiter erwärmt zu werden. Nach der Neutralisation mit Salzsäure wird das in klumpigen Massen sich abscheidende Camphen mit Wasserdampf abdestillirt; um ein möglichst chlorfreies Produkt zu bekommen, empfiehlt es sich, nicht zu lange zu destilliren und die Dampfdestillation 1—2mal zu wiederholen. Man trocknet mit Kali und destillirt.

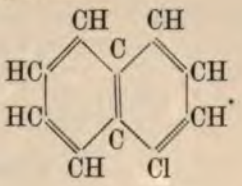
Vorgang.

$$C_{10}H_{17}Cl + C_6H_5NH_2 = C_{10}H_{16} + C_6H_5NH_2.HCl.$$

Prüfung.

Camphen bildet eine paraffinartige Krystallmasse, siedet bei 161° und schmilzt bei 49°.

α-Chlornaphtalin.

$C_{10}H_7Cl = 162,1.$ 

Synonyma: (1-Chlornaphtalen).

Litteratur: Laurent, Ann. chim. phys. 1858, [3] **52**, 275; Carius, Liebig's Ann. 1871, **160**, 65; Atterberg, Berichte 1876, **9**, 316, 926; Rimarenko, Journ. russ. chem. Gesellsch. 1878, **8**, 141; Gasiorowski u. Wayss, Berichte 1885, **18**, 1936; Oehler, Deutsche Patentanmeldung O. 1921 vom 3. Juli 1893.

Für Darstellung grösserer Mengen von α-Chlornaphtalin ist zweifellos die Chlorirung des Naphtalins bei Gegenwart von Eisenchlorid (Oehler) sehr geeignet; aber das Produkt ist nicht ganz frei von β-Chlornaphtalin [1], dessen Scheidung von der isomeren α-Verbindung ein bei dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft ganz unlösbares Problem sein dürfte. Für Laboratoriumspräparate empfiehlt es sich daher, von dem leicht rein zu erhaltenden α-Naphtylamin auszugehen. Selbst die technische Base liefert ein nahezu absolut reines α-Chlornaphtalin, obwohl sie in ganz geringer Menge β-Naphtylamin enthält; denn β-Naphtylamin lässt sich merkwürdiger Weise nach der Sandmeyer'schen Methode nicht glatt in β-Chlornaphtalin überführen [2].

Ausgangsmaterialien: α-Naphtylamin, Kupferchlorid, Kupferspäne.

Darstellung.

Zunächst stellt man sich eine Kupferchlorürlösung her, indem man 220 g krystallisirtes Kupferchlorid mit 105 g Kupferdrehspänen, 920 ccm roher Salzsäure und 185 ccm Wasser in einem 2 l fassenden Kolben erhitzt, bis die Anfangs dunkelschwarzgrüne Flüssigkeit ganz hell geworden ist. Während diese Lösung im lose bedeckten Kolben abkühlt, wird die Diazotirung des α-Naphtylamins vorgenommen. 600 ccm rohe Salzsäure werden in ein Gemisch von 700 g fein gepulvertem α-Naphtylamin und 500 ccm Wasser eingerührt und der erhaltene, nicht mehr zu warme Brei von salzsaurem α-Naphtylamin mit 5 l kaltem Wasser in einen Holzbottich oder einen Thontopf von etwa 15 l Inhalt hineingespült. Hier werden der Lösung noch 800 ccm rohe Salzsäure und 3,5 kg fein zerschlagenes Eis zugegeben.

Man überzeugt sich, dass die Temperatur der Flüssigkeit 0° oder darunter beträgt, während noch viel überschüssiges Eis in der Masse herumschwimmt, und lässt eine Lösung von 320 g technischem Natriumnitrit (98—99%ig) in 2,5 l Wasser unter gutem Umrühren in dickem Strahle aus einer Aspiratorflasche oder mit Hülfe eines

[1] Vgl. Roux, Bulletin 1886, **45**, 510.
[2] Vgl. Armstrong u. Wynne, Proceedings Chem. Soc. 1892, **116**, 200.

Hebers rasch einfliessen. Das Eis schmilzt schnell, da die Bildung der Diazoverbindung unter starker Wärmeentwickelung vor sich geht; aber die Flüssigkeit muss bis zum Ende der Reaction kalt bleiben.

Zum Schluss prüft man mit Jodkaliumstärkepapier, das stark blau werden muss, widrigenfalls noch etwas Nitrit fehlt.

Nun giebt man die erkaltete Kupferchlorürlösung mit 0,5 kg zerschlagenem Eis in einen Topf von etwa 20 l Inhalt und lässt ohne Verzug die Diazoverbindung durch ein weites Heberrohr in ziemlich starkem Strom zulaufen, während man gleichzeitig mit einem Holzlöffel gut umrührt. Unter Erwärmung bildet sich eine Cuprodiazoverbindung, welche sich allmählich unter Entwickelung von Stickgas zersetzt.

Die feste Verbindung verschwindet wieder unter Aufschäumen, indem sich ein schweres Oel abscheidet. Sobald die Reaction nachlässt, stellt man das Rühren ein und überlässt den zugedeckten Topf bis zum nächsten Tage der Ruhe. Dann lässt man mittelst eines Hebers die wässerige Flüssigkeit ablaufen und giesst das am Boden des Topfes befindliche α-Chlornaphtalin in einen Porcellantopf, um es mit schwach gespanntem Wasserdampf abzublasen. Das übergegangene Oel wäscht man mit etwas Natronlauge, trocknet über grob zerstossenem Aetzkali und fractionirt.

Vorgang.

1) $C_{10}H_7NH_2 + NaNO_2 + 2\,HCl = C_{10}H_7N{=}NCl + NaCl + 2\,H_2O$.

2) $C_{10}H_7N{=}NCl = C_{10}H_7Cl + N_2$.

Prüfung.

Das α-Chlornaphtalin sei eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,2025 bei 15°. Die Angaben über den Siedepunkt bewegen sich zwischen 247° (unkorr., Gasiorowski) bis 263° (Thermometer vollständig im Dampf der siedenden Flüssigkeit, Atterberg).

Löse 1,4 g Pikrinsäure in 10 ccm Weingeist und füge hierzu 1 g α-Chlornaphtalin. Das sich bildende Pikrat fällt in citronengelben Nadeln aus, welche bei 137° schmelzen.

Amphidichlornaphtalin.

$C_{10}H_6Cl_2 = 196,4$.

Synonyma: 2-6-Dichlornaphtalin (2-6-Dichlornaphtalen).

Litteratur: Cleve, Bulletin 1877, **26**, 245; Claus, Berichte 1881, **14**, 1484; Alen, Berichte 1881, **14**, 2831; Arnell, Bulletin 1886, **45**, 184;

Forsling, Berichte 1887, **20**, 81; H. Erdmann, Berichte 1887, **20**, 3185; Liebig's Ann. 1893, **275**, 184.

Ausgangsmaterialien: Amphi-Diazonaphtalinsulfosäure (s. unten), Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid.

Darstellung.

125 g getrocknete und zerriebene Diazonaphtalinsulfosäure[1] werden in eine erwärmte Mischung von 325 g Phosphorpentachlorid und 270 g Phosphoroxychlorid, welche Substanzen sich in einem geräumigen Rundkolben befinden, portionsweise eingetragen. Hierbei findet unter Erhitzung Stickgasentwickelung statt. Sobald dieselbe nachgelassen hat, erhitzt man 4 Stunden am Rückflusskühler auf dem Gasofen.

Nun treibt man die Phosphorchloride sehr langsam über und destillirt den Rückstand aus einer nicht zu grossen Retorte. Das übergehende Amphidichlornaphtalin fängt man in einer geräumigen Vorlage auf, befreit es von den anhaftenden Chloriden des Phosphors und Schwefels durch Schütteln mit Wasser und Natronlauge, wäscht es auf einem Saugfilter aus und krystallisirt aus Eisessig um.

Vorgang.

Zuerst bildet sich unter lebhafter, regelmässiger Stickstoffentwickelung das Chlorid der gechlorten Sulfosäure

$$C_{10}H_6{<}{}^{N=N}_{SO_2}{>}O + PCl_5 = C_{10}H_6{<}{}^{Cl}_{SO_2Cl} + N_2 + POCl_3,$$

welches dann weiter zerfällt nach einer der Gleichungen

$$C_{10}H_6{<}{}^{Cl}_{SO_2Cl} + PCl_5 = C_{10}H_6Cl_2 + SOCl_2 + POCl_3$$

$$C_{10}H_6{<}{}^{Cl}_{SO_2Cl} + PCl_5 = C_{10}H_6Cl_2 + SO_2Cl_2 + PCl_3.$$

Prüfung.

Das Dichlornaphtalin bilde grosse monokline Tafeln (aus Aether und Benzol oder Eisessig) vom Schmelzpunkt 135°. Sein Siedepunkt liege bei 285°. Beim Erhitzen sublimire es in grossen Krystallen.

Das Amphidichlornaphtalin ist schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig. Bei der Oxydation mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,20 liefert es Chlorphthalsäure $C_8H_5ClO_4$ vom Schmelzpunkt 95°, mit Chromsäure Dichlornaphtochinon vom Schmelzpunkt 149°.

Das Amphidichlornaphtalin ist schwerer löslich als seine Isomeren und hat von allen 10 Dichlornaphtalinen den höchsten Schmelzpunkt.

[1] Aus Brönner's β-Naphtylaminsulfosäure.

Schmelzpunkte der Dichlornaphtaline:

I. *α-α-Verbindungen.*			
1-4-	Paradichlornaphtalin	Schmelzpunkt	67,5°
1-5-	Anadichlornaphtalin	„	107°
1-8-	Peridichlornaphtalin	„	83°
II. *α-β-Verbindungen.*			
1-2-	Orthodichlornaphtalin	„	35°
1-3-	Metadichlornaphtalin	„	61°
1-6-	Epidichlornaphtalin	„	48°
1-7-	Katadichlornaphtalin	„	62,5°
III. *β-β-Verbindungen.*			
2-3-	β-Orthodichlornaphtalin	„	120°
2-6-	Amphidichlornaphtalin	„	135°
2-7-	Prosdichlornaphtalin	„	114°

Bornylchlorid.

$C_{10}H_{17}Cl = 172,1.$

Litteratur: Berthelot, Liebig's Ann. 1859, **112**, 366; Kachler, Liebig's Ann. 1875, **197**, 93; Riban, Ann. chim. phys. 1875, [5] **6**, 382; Kachler u. Spitzer, Liebig's Ann. 1880, **200**, 342; Kachler u. Spitzer, Monatshefte 1880, **1**, 588; Wallach, Liebig's Ann. 1883, **230**, 231.

Ausgangsmaterialien: Borneol (S. 103), Phosphorpentachlorid, Petroläther.

Darstellung (Wallach).

60 g Phosphorpentachlorid werden in einem mit Steigrohr versehenen Kolben mit 80 ccm möglichst niedrig siedenden Petroläthers übergossen und zu dieser Masse unter vorübergehendem Lüften des Stopfens 45 g Borneol in kleinen Portionen von etwa 5—8 g hinzugeschüttet. Mit der Zugabe einer zweiten Portion wartet man, bis die bei dem Zusammentreffen der Verbindungen alsbald lebhaft beginnende Salzsäureentwickelung aufgehört hat. Nach etwa einer halben Stunde ist die Reaction beendet. Man giesst nun die klare Flüssigkeit von den geringen Mengen nicht verbrauchten Chlorphosphors in einen starkwandigen, etwa 1 l fassenden Scheidetrichter ab, den man bis zur Hälfte mit kaltem Wasser gefüllt hat. Es wird darauf der Phosphorverbindungen und Bornylchlorid enthaltende Petroläther unter häufiger Lüftung des Stöpsels mit dem (nach Massgabe der Wärmeentwickelung 1—2mal zu erneuernden) Wasser kräftig durchgeschüttelt. Die Phosphorverbindungen werden so zerstört und gehen mit Salzsäure in das Wasser, während das Bornylchlorid im Petroläther gelöst bleibt. Die letzte Spur der Phosphorverbindungen kann man dadurch fortnehmen, dass man zuletzt mit einigen Cubikcentimetern Alkohol durchschüttelt und letzteren durch

nochmaliges Schütteln mit Wasser wieder entfernt. Das Waschen mit Alkohol kann aber meist ganz unterbleiben. Nach genügendem Waschen, das kaum mehr als $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde in Anspruch zu nehmen braucht, giesst man den klar abgehobenen Petroläther in eine grössere, möglichst flache Schale. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von Bornylchlorid, die man durch Umrühren und Aufblasen eines trockenen Luftstroms sehr beschleunigen kann. Die Anwendung von Wärme zur Beförderung der Verdunstung ist dagegen zu widerrathen, da das Bornylchlorid sehr flüchtig ist und man leicht erheblichen Substanzverlust erleidet.

Bei richtig geleiteter Operation erhält man nach dem vollkommenen Abblasen des Petroläthers etwa das gleiche Gewicht vom angewendeten Borneol an trockenem, krystallinischem Bornylchlorid. Man krystallisirt aus wenig absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas Aether um.

Vorgang.

$$C_{10}H_{18}O + PCl_5 = C_{10}H_{17}Cl + POCl_3 + HCl.$$

Prüfung.

Campherähnlich riechende krystallinische Masse, schmelze bei 157°.

Diphenyl.

$$C_{12}H_{10} = 153{,}6. \quad \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{array}.$$

Litteratur: Fittig, Liebig's Ann. 1862, **121**, 363; Berthelot, Liebig's Ann. 1867, **142**, 251; G. Schultz, Liebig's Ann. 1874, **174**, 201; Hübner, Liebig's Ann. 1881, **209**, 339; La Coste u. Sorger, Liebig's Ann. 1885, **230**, 5; Gattermann, Berichte 1890, **23**, 1226; Levy, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 2. Aufl., 1890, S. 85.

Ausgangsmaterial: Benzol.

Requisiten: Schmiedeeisernes Rohr von 120 cm Länge.

Darstellung.

Ein schmiedeeisernes Rohr von 4 cm Weite und 120 cm Länge wird mit Stücken von Bimsstein gefüllt. Im oberen Ende wird vermittelst Asbestschnur und Gyps ein Tropftrichter eingesetzt, während das untere Ende durch ein Stück weiten Glasrohrs, welches ebenfalls mit Asbestschnur eingegypst ist, in den seitlichen Ansatz eines Kolbens von $1^1/_2$ l Inhalt führt.

Das so hergerichtete Rohr legt man in einen Verbrennungsofen, welcher ein wenig schräg gestellt ist, mit der Vorsicht, dass auf beiden Seiten des Ofens ca. 20 cm Rohr herausragt. Die obere Oeffnung des Kolbens ist durch ein knieförmig gebogenes Stück Glasrohr mit einem abwärts gerichteten Liebig'schen Kühler nebst Vorlage verbunden.

Der Kolben selbst befindet sich in einem siedenden Kochsalzbade. Nun erhitzt man ungefähr 50 cm des Rohres zur Rothglühhitze und lässt aus dem Hahntrichter tropfenweise Benzol in das Rohr eintreten. Ist ½—1 l Benzol durch das glühende Rohr getrieben, so wird das in der Vorlage verdichtete Benzol wieder in den Tropftrichter gegossen und damit so lange fortgefahren, als noch unverändertes Benzol zurückgewonnen wird.

Dann unterwirft man den Kolbeninhalt der fractionirten Destillation, wobei die Hauptmenge zwischen 240 und 300° übergeht. Dieses rohe Diphenyl erstarrt in der Vorlage sofort; man krystallisirt es aus Alkohol um und fractionirt nochmals, wobei der Kohlenwasserstoff genau bei 254° übergehen muss.

Die Ausbeute hängt wesentlich von dem Temperaturgrade des Ofens und von der Geschwindigkeit ab, mit welcher das Benzol zutropft. Das günstigste Resultat wird erzielt, wenn man das Rohr zur mässigen Rothgluth erhitzt und 120—150 ccm Benzol in der Stunde die Röhre passiren.

Vorgang.

$$2\,C_6H_6 = C_6H_5\,.\,C_6H_5 + H_2.$$

Die Benzoldämpfe erfahren in der Rothglühhitze partielle Zersetzung, es entweicht Wasserstoff und Kohle scheidet sich ab. Neben unverändertem Benzol treten hauptsächlich Diphenyl und höhere Kohlenwasserstoffe auf, die sich in dem Kolben als dunkelgefärbte Flüssigkeit ansammeln. Das unveränderte Benzol destillirt seines niedrigen Siedepunktes halber aus dem erwärmten Kolben ab, wird durch den Liebig'schen Kühler wieder verdichtet und so in der Vorlage aufgefangen.

Bei zu starker Hitze ist die Menge des gebildeten Diphenyls nur gering, dagegen tritt viel Kohle auf, die sich im Rohr festsetzt und dasselbe verstopfen kann; bei zu niedriger Temperatur entgeht der grösste Theil des angewandten Benzols der Zersetzung.

Prüfung.

Diphenyl bilde farblose Krystallblätter, welche bei 70,5° schmelzen und bei 254° sieden. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether.

Triisobutylen.

$C_{12}H_{24} = 167,6. \quad (CH_3)_2C{=}C{<}^{C(CH_3)_3}_{C(CH_3)_3}.$

Synonyma: (2-4-4-Trimethyl-3-dimethoäthyl-2-penten).

Litteratur: Butlerow, Berichte 1873, **6**, 561; Journ. russ. chem. Ges. 1879, **11**, 198; Lermontow, Journ. russ. chem. Ges. 1878, **10**, 238; Liebig's Ann. 1879, **196**, 119; Dobbin, Journ. of chem. Soc. 1880, **37**, 239; Malbot u. Gentil, Ann. chim. phys. 1890, [6] **19**, 394.

Ausgangsmaterialien: Rückstände von der Darstellung rohen Isobutylens (vergleiche bei Tertiärbutylalkohol S. 99).

Darstellung.

Der bei der Entwickelung von gasförmigem Isobutylen aus Gährungsbutylalkohol mit mässig verdünnter Schwefelsäure hinterbleibende Rückstand wird sofort nach dem Aufhören der Gasentwickelung mit Wasserdampf überdestillirt, das reichlich gewonnene Oel im Scheidetrichter von dem mit übergegangenen Wasser getrennt, mit Sodalösung gewaschen, über Aetzkali getrocknet und mit einem Glasperlenaufsatz mehrmals fractionirt. Zwischen 175 und 180° geht das Triisobutylen als leichtbewegliche, wasserhelle Flüssigkeit über.

Vorgang.

Das Triisobutylen ist ein Polymerisationsprodukt des aus dem Gährungsbutylalkohol durch Wasserabspaltung entstehenden Isobutylengases. Dasselbe ist stets noch mit anderen wenig untersuchten Körpern verunreinigt und bedarf daher einer sorgfältigen Fractionirung. Der Zutritt der Luft ist dabei möglichst fern zu halten, da das Triisobutylen Sauerstoff absorbirt.

Prüfung.

Triisobutylen bilde eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 177,5—178,5°. Sein spec. Gew. bei 0° betrage 0,774. Kaliumpermanganat oxydirt das Triisobutylen unter Bildung von Trimethylessigsäure.

Triphenylmethan.

$C_{19}H_{16} = 243,4. \quad CH\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases}$.

Litteratur: Kekulé u. Franchimont, Berichte 1872, **5**, 907; E. u. O. Fischer, Liebig's Ann. 1878, **194**, 252; Friedel u. Crafts, Ann. chim. phys. 1884, [6] **1**, 489; Allen u. Kölliker, Liebig's Ann. 1885, **227**, 107.

Ausgangsmaterialien: Benzol, Chloroform, Aluminiumchlorid (wasserfrei).

Darstellung.

In ein Gemisch von 615 ccm reinem, völlig wasserfreiem Benzol und 70 ccm sorgfältig entwässertem Chloroform, das sich in einer tubulirten, mit Rückflusskühler verbundenen Retorte befindet, bringt man durch den Tubus der Retorte 100 g wasserfreies Aluminiumchlorid in der Weise, dass die ganze Menge des Chlorids in etwa 5 Portionen eingetragen wird. Sobald die schon bei gelindem Anwärmen eintretende Reaction vorüber ist, wird das Ganze noch etwa 2 Stunden im Wasserbade bis zum Sieden des Benzols erhitzt. Unter Anfangs sehr energischer Salzsäureentwickelung hat sich dabei das Chloraluminium in dem Gemisch bald zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit gelöst. Nach dem Erkalten wird dieselbe sogleich in eine zur Hälfte mit kaltem Wasser gefüllte grosse Porcellanschale gegossen, wobei sich das Gemisch stark erwärmt und das Benzol leicht bis zum Sieden erhitzt wird. Zur völligen Zerlegung der Verbindung des Triphenylmethans mit dem Chloraluminium rührt man gut durch, trennt die abgeschiedene braun gefärbte Benzolschicht von der wässerigen Schicht im Scheidetrichter und unterwirft den nach dem Abdestilliren des überschüssigen Benzols bleibenden Rückstand der fractionirten Destillation aus einer Glasretorte. Das Destillat fängt man in 3 Fractionen, bis 200°, 200—300° und über 300° auf.

Bis gegen 200° geht fast nichts über; bei ungefähr 200° findet Salzsäureentwickelung statt. Die nach Beendigung dieser Reaction von 200—300° übergehende Fraction besteht zum grössten Theil aus Diphenylmethan $CH_2<^{C_6H_5}_{C_6H_5}$, über 300° (bei etwa 350°) beginnt die Destillation des Triphenylmethans, welche mittelst grossen Rundbrenners ohne Benutzung eines Thermometers so lange fortgesetzt wird, bis die anfangs grüngelb übergehende Masse dunkelbraun gefärbt ist und sehr zähflüssig wird. In der Retorte bleibt eine tiefbraune, fast schwarze, in der Kälte glasig erstarrende Harzmasse.

Das Triphenylmethan gewinnt man aus dem über 300° siedenden, in der Vorlage erstarrten Destillat durch Auflösen in heissem Benzol, mit welchem es eine gut krystallisirende und in diesem Lösungs-

mittel schwer lösliche Verbindung $C_{19}H_{16} + C_6H_6$ eingeht. Beim Erkalten scheidet sich obige Verbindung in Form eines gelbgefärbten, strahlig krystallinischen Kuchens ab, der bei nochmaliger Krystallisation aus Benzol grosse wasserhelle Krystalle vom Schmelzpunkt 76° liefert. Durch Erhitzen auf dem Wasserbade dunstet das Benzol ab. Aus dem Rückstand erhält man das Triphenylmethan durch Krystallisation aus siedendem Alkohol in Form farbloser, glänzender Blättchen oder Nadeln.

Die Ausbeute hängt von der Güte des angewandten Aluminiumchlorids ab; nach Friedel und Crafts beträgt sie 75 g Triphenylmethan neben 20 g Diphenylmethan.

Vorgang.

$$CHCl_3 + 3\,C_6H_6 = CH\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases} + 3\,HCl.$$

Prüfung.

Triphenylmethan bilde rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 92° und vom Siedepunkt 360°. Es ist leicht löslich in Aether und kochendem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig.

Löse 1 g Triphenylmethan in 2 ccm rother rauchender Salpetersäure und fälle das Reactionsprodukt $CH\begin{cases} C_6H_4NO_2 \\ C_6H_4NO_2 \\ C_6H_4NO_2 \end{cases}$ mit Wasser. Der gelbe Niederschlag wird abfiltrirt, gut ausgewaschen, in 3 ccm Eisessig gelöst und die Lösung mit Zinkstaub versetzt. Aus der mit Wasser verdünnten und filtrirten essigsauren Lösung scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak Triamidotriphenylmethan $CH\begin{cases} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \\ C_5H_4NH_2 \end{cases}$ ab, welches mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure vorsichtig auf dem Platinblech erhitzt wird. Die prachtvoll rothe Färbung, welche hierbei entsteht, rührt vom gebildeten Para-Rosanilin her.

C. Gruppe der Alkohole und Phenole.

I. Einfache Alkohole und Phenole.

Methylalkohol (chemisch rein).

$CH_4O = 31,9$. $CH_3.OH$.

Synonyma: Holzgeist (Methanol).

Litteratur: Wöhler, Liebig's Ann. 1852, **81**, 376; Carius, Liebig's Ann. 1859, **110**, 210; Grodzki u. Krämer, Berichte 1874, **7**, 1494; 1876, **9**, 1928.

Ausgangsmaterial: Benzoësäuremethylester (siehe diesen).

Um einen von Beimengungen (Aceton, Allylalkohol etc.) völlig freien Methylalkohol zu gewinnen, geht man am besten von dem sehr leicht rein zu erhaltenden Benzoësäuremethylester aus, da der sonst für diesen Zweck empfohlene Oxalsäuremethylester in weniger guter Ausbeute erhalten wird.

Darstellung.

400 g Methylbenzoat werden mit 110 g Natronhydrat und 400 ccm Wasser eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht und aus dem Wasserbade abdestillirt. Das Destillat trennt sich auf Zugabe von Kaliumkarbonat in zwei Schichten; man hebt den Methylalkohol ab und destillirt ihn nochmals über gebrannten Marmor. Ausbeute 55 g.

Vorgang.

$$C_6H_5.COOCH_3 + NaOH = C_6H_5.COONa + CH_3OH.$$

Aus dem Destillationsrückstande wird die Benzoësäure durch 300 ccm rohe Salzsäure in der Siedehitze als ein zum Krystallkuchen erstarrendes Oel gefällt, welches nach dem Trocknen sofort wieder

zur Darstellung einer neuen Portion Methylbenzoat (siehe unten) verwendet werden kann.

Prüfung.

Reiner Methylalkohol reagire neutral auf Lackmus, siede bei 65,6—66,2° unter 765 mm Druck und zeige bei 20° das spec. Gew. 0,796. Käufliche Präparate werden ausserdem geprüft auf: Aceton, Allylalkohol, Wasser und nichtflüchtige Bestandtheile. 1 ccm mit 10 ccm Natronlauge (1 : 6) versetzt zeige auf Zugabe von einigen Tropfen Jodjodkaliumlösung keine Trübung (Jodoform). Man gebe einige Tropfen in 10 ccm verdünnte Sodalösung und füge mit einem Glasstab eine sehr kleine Menge Permanganat hinzu. Bei Gegenwart von Aceton, Ameisensäure, Formaldehyd, Allylalkohol u. dergl. tritt sehr rasche Entfärbung ein. Zur Controlle führe man die Reaction gleichzeitig mit reinem Methylalkohol aus[1]. 10 ccm werden mit 100 ccm Wasser verdünnt und einige Tropfen Bromlösung zugesetzt. Entfärbung deutet auf Gegenwart von Allylalkohol.

Methylalkohol wird bei der Destillation über gebrannten Marmor leicht wasserfrei erhalten; auch verräth sich ein eventueller Wassergehalt leicht durch den Siedepunkt. Der Gehalt wässeriger Lösungen kann aus folgender Tabelle ersehen werden:

Spec. Gew. wässerigen Methylalkohols bei 20°.

Gehalt von CH_4O	0 %	20 %	40 %	60 %	80 %	100 %
Spec. Gew.	0,9983	0,9667	0,9350	0,8953	0,8477	0,7931.

50 ccm des Alkohols dürfen beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen.

Reiner wasserfreier Alkohol.

$C_2H_6O = 45{,}9.$ $C_2H_5(OH).$

Synonyma: Aethylalkohol, Spiritus vini absolutus (Aethanol).

Litteratur: Soubeiran, Liebig's Ann. 1839, **30**, 356; Berthelot, Jahresber. **1862**, 392; Friedel u. Crafts, Ann. chim. phys. 1866, [4] **9**, 5; Erlenmeyer, Liebig's Ann. 1871, **160**, 244; Claus, Berichte 1877, **10**, 927; Waller, Chemikerzeitung **1890**, 23; Völlmer, Dissertation, Halle 1892; Woelfer, Dissertation, Halle 1894, S. 11.

Ausgangsmaterialien: Käuflicher absoluter Alkohol, gebrannter Marmor, Kaliumpermanganat.

Requisiten: Flasche von Schwarzblech.

Um vollkommen wasserfreien Alkohol zu bekommen, genügt nicht die Behandlung des käuflichen Produkts mit metallischem Natrium. Viel besser

[1] Baeyer, Liebig's Ann. 1888, **245**, 148.

wirken die Oxyde der metallischen Erden. Die Verunreinigungen des Spiritus, welche die Färbung der alkoholischen Kalilauge verursachen, sind aber nur durch Oxydationsmittel vollkommen zu entfernen.

Darstellung.

Eine Flasche aus Schwarzblech von 5 l Inhalt wird mit 1 kg gebranntem Marmor in Stücken unter Zufügung von 20 g feingepulvertem Kaliumpermanganat beschickt. Dann füllt man das Gefäss dreiviertel mit käuflichem absoluten Alkohol an und lässt das Ganze verschlossen eine Woche lang stehen, indem man täglich ein Mal umschüttelt. Nun setzt man auf die Oeffnung der Flasche eine Hempel'sche Röhre und destillirt über den Flammen eines Volhard-schen Gasofens den Alkohol in nicht zu raschem Tempo ab. Die Dämpfe verdichtet man in einem Liebig'schen Kühler und fängt das Destillat in einer Flasche auf, die lose mit Watte verschlossen ist. Von dem Destillate kocht man wiederholt 10 ccm mit 1 ccm starker syrupöser Kalilauge und lässt sodann 20 Minuten stehen. Tritt keine Gelbfärbung mehr ein, so wird der weiter übergehende Alkohol besonders aufgefangen. Die Destillation wird unterbrochen, wenn noch ungefähr 100 ccm Alkohol sich in der Flasche befinden. Der reine Alkohol ist unter gutem Verschluss, am besten in Kappenflaschen, aufzubewahren, da er sehr hygroskopisch ist[1].

Vorgang.

Durch die wasserentziehende Kraft des gebrannten Marmors wird der wasserhaltige Alkohol vollkommen entwässert. Das Kaliumpermanganat oxydirt die dem Alkohol anhaftenden Verunreinigungen. Etwa gebildeter Aldehyd und Essigäther gehen dann bei der Destillation in den Vorlauf, der entfernt wird.

Prüfung.

Aethylalkohol bilde eine wasserhelle Flüssigkeit, welche bei 760 mm bei 78,4° siedet. Das spec. Gew. desselben betrage bei 15,4° 0,79367. Koche 10 ccm Aethylalkohol mit 1 ccm starker syrupöser Kalilauge und lasse 20 Minuten stehen. Es darf keine Gelbfärbung eintreten.

Giesse 10 ccm Aethylalkohol auf 1 mg Anthrachinon und etwas Natriumamalgam. Es muss, wenn der Alkohol wasserfrei ist, eine grüne Färbung eintreten, die beim Durchschütteln mit Luft verschwindet. Enthält der Alkohol eine Spur Wasser, so erhält man eine rothe Färbung, die beim Schütteln mit Luft verschwindet, bei ruhigem Stehen aber wieder erscheint.

Die elektrische Leitfähigkeit des Alkohols sei nicht grösser als $0{,}11 . 10^{-10}$ bis $0{,}3 . 10^{-10}$.

[1] Ueber die Aufbewahrung von absolutem Alkohol in einer Spritzflasche unter Abschluss der Luftfeuchtigkeit vgl. Voellmer u. Woelfer a. a. O.

Aethylenchlorhydrin.

$C_2H_5OCl = 80,3.$ $\begin{matrix} CH_2\text{-}Cl \\ | \\ CH_2\text{-}OH \end{matrix}$.

Synonyma: Glycolchlorhydrin, Salzsäureglycolester, 2-Chlor-äthylalkohol (2-Chloräthanol).

Litteratur: Würtz, Liebig's Ann. 1859, **110**, 125; Carius, Liebig's Ann. 1862, **124**, 257; 1863, **126**, 197; Ladenburg, Berichte 1883, **16**, 1408; Bouchardat, Jahresber. **1885**, 1165.

Ausgangsmaterialien: Aethylenalkohol (S. 95), Halbchlorschwefel.

Darstellung.

Man erhitzt 100 g Aethylenalkohol mit 250 g Chlorschwefel in einem Kolben am Rückflusskühler, der mit einem Chlorcalciumrohr verbunden ist, auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Gasentwickelung. Nach 3—4 Tagen ist die Reaction vollendet; man verdünnt den Kolbeninhalt mit Aether, giesst vom ausgeschiedenen Schwefel ab und schüttelt die ätherische Lösung kurze Zeit mit feuchtem kohlensaurem Kali. Dann trocknet man die ätherische Flüssigkeit mit geglühtem kohlensaurem Kali, destillirt den Aether ab und rectificirt den Rückstand. Das Chlorhydrin geht dabei grösstentheils bei 128° über, doch lassen sich zur Darstellung von Butyrolacton (siehe dieses) die von 128—131° übergehenden Antheile verwenden. Man erhält ca. 100 g reines Aethylenchlorhydrin.

Vorgang.

$$2\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + 2S_2Cl_2 = 2\begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2Cl \end{matrix} + 2HCl + SO_2 + S_3.$$

Prüfung.

Aethylenchlorhydrin bilde eine farblose Flüssigkeit, welche bei 128° siede und bei 8° das spec. Gew. 1,24 habe. Es ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Von Kalilösung wird es unter Ausscheidung von Chlorkalium und Entwickelung von Aethylenoxyd zersetzt.

Allylalkohol.

$C_3H_6O = 57,9.$ $CH_2{=}CH\text{-}CH_2 . OH.$

Synonyma: 1-Hydroxy-propylen (Propenol, 1-Propen-3-ol).

Litteratur: Berthelot u. de Luca, Ann. chim. phys. 1856, [3] **48**, 286; Liebig's Ann. 1856, **100**, 359; Cahours u. Hofmann, Liebig's Ann.

1857, **102**, 285; Lourenço, Ann. chim. phys. 1863, [3], **67**, 323; Linnemann, Liebig's Ann. Suppl. 1864/65, **3**, 260; Swarts, Zeitschr. f. Chem. **1868**, 259; Hübner u. Müller, Liebig's Ann. 1871, **159**, 173; Tollens, Liebig's Ann. 1870, **156**, 148; 1871, **158**, 105; 1873, **167**, 222; Grodzki u. Krämer, Berichte 1874, **7**, 1492; Aronheim, Berichte 1874, **7**, 1381; Romburgh, Jahresber. **1881**, 508; Levy, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 2. Aufl., S. 51.

Ausgangsmaterialien: Glycerin, Oxalsäure.

Allylalkohol ist meist der wirksame Hauptbestandtheil[1] der unter dem Namen „Holzgeist zu Denaturirungszwecken" käuflichen, vom Methylalkohol durch Fraktioniren befreiten Flüssigkeit. Wenn es sich um die Gewinnung im grösseren Maassstabe handelt, wird man also von diesem „Holzgeist" auszugehen haben. Angaben über die Reinigung dieses rohen Allylalkohols liegen aber noch nicht vor.

Darstellung.

2 kg käufliches Glycerin werden mit $^1/_2$ kg roher, aber ziemlich aschenfreier Oxalsäure unter Zusatz von 6 g Chlorammonium in einem schräg stehenden, 4—5 l fassenden Rundkolben mit eingesenktem Thermometer auf den Flammen eines Gasofens erhitzt. Die entweichenden Dämpfe condensiren sich in einer Vorlage, an die sich dann noch ein Rückflusskühler anschliessen muss. Die aus dem Kühler entweichenden, die Schleimhäute stark reizenden Gase leitet man zweckmässig durch einen gut ziehenden Schlot ins Freie, oder in die untere Oeffnung eines Bunsenbrenners. Bis 195° geht nur etwas Ameisensäure über; man entfernt diesen Vorlauf[2] und erhitzt dann weiter, bis die Temperatur auf 240° gestiegen ist. Nun wird dem aus Glycerin bestehenden Rückstande wieder eine entsprechende Menge Oxalsäure zugesetzt und abermals destillirt. Man kann die Zugabe von Oxalsäure in immer kleiner werdenden Portionen so oft wiederholen, als noch ein namhafter Glycerinrückstand hinterbleibt. Bei den weiteren Destillationen darf man die Temperatur bis 260° steigen lassen, nur bei der ersten ist dies nicht empfehlenswerth, da sonst bei Zusatz einer neuen Portion Oxalsäure starkes Schäumen eintritt.

Die Destillate werden rectificirt und aus dem bis 105° übergehenden der Allylalkohol durch reichlichen Zusatz von festem Kaliumkarbonat abgeschieden. Das von der schweren Pottaschelösung getrennte Oel lässt man über Nacht mit 30 g gepulvertem Aetzkali in Berührung, entwässert schliesslich noch durch längere Digestion mit frisch ausgeglühtem gebranntem Marmor und destillirt. Ausbeute: 300 g reiner Allylalkohol.

Vorgang.

Zunächst bildet sich Ameisensäureglycerinester:

$$HCO.O.CH_2.CH(OH).CH_2.OH,$$

[1] Vgl. aber dagegen Mabery, Am. Chem. Journ. **5**, 262.

[2] Durch Kochen mit Bleioxyd lässt sich daraus schön krystallisirendes ameisensaures Blei gewinnen.

der in Kohlensäure, Wasser und Allylalkohol zerfällt. Enthält die Oxalsäure oder das Glycerin, wie es meistens der Fall ist, Alkali, so stört dieses die Reaction, indem es den Zerfall der Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser bewirkt. Durch den Salmiakzusatz wird das Alkali unschädlich gemacht, indem es in Chlornatrium oder Chlorkalium übergeht. Der ausserordentlich angreifende Geruch rührt namentlich von Akroleïn her, welches durch die Behandlung mit Aetzkali zerstört wird. Die Anwendung von Baryumoxyd oder frisch gebranntem Marmor ist für die Erzielung eines wasserfreien, constant siedenden Allylalkohols unerlässlich. Ist die Oxalsäure stark aschenhaltig, so muss der Salmiakzusatz entsprechend erhöht werden.

Prüfung.

Allylalkohol stelle eine farblose, stechend riechende, sehr hygroskopische Flüssigkeit dar; er zeige bei 15° das spec. Gew. 0,857 und sei mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Ganz wasserfreier Allylalkohol siedet bei 95—96°; weniger sorgfältig getrocknete Präparate pflegen bei 90—92° ebenfalls ziemlich constant überzugehen.

Den Gehalt des wasserhaltigen Allylalkohols, sowie des „Holzgeistes zu Denaturirungszwecken"[1] bestimmt man durch Titration mit Brom. Die Probe wird in ein Becherglas gewogen, mit 200 ccm Wasser verdünnt und mit einer ihrem Gehalt nach bekannten Lösung von Brom in Bromkalium versetzt, bis die Gelbfärbung stehen bleibt.

Symmetrisches Dichlorhydrin.

$C_3H_6Cl_2O = 128,6. \quad CH_2Cl.CH(OH).CH_2Cl.$

Synonyma: s-Dichlor-i-propylalkohol, 1-3-Dichlor-2-hydroxypropan (1-3-Dichlor-2-propanol).

Litteratur: Berthelot, Liebig's Ann. 1854, **92**, 302; Carius, Liebig's Ann. 1862, **122**, 73; Reboul, Liebig's Ann. Suppl. 1861/62, **1**, 225; Henry, Berichte 1870, **3**, 352; Watt, Berichte 1872, **5**, 258; Claus, Liebig's Ann. 1873, **168**, 43; Markownikow, Liebig's Ann. 1884, **208**, 352; Fauconnier u. Sanson, Bulletin 1888, **48**, 237; 1889, **50**, 212; Bigot, Ann. chim. phys. [6] **22**, 437.

Ausgangsmaterialien: Glycerin, Schwefelchlorür, Aether.

Darstellung.

Zu 200 g bei 180° entwässertem Glycerin, das sich in einer tubulirten, mit Rückflusskühler versehenen Retorte von 1 l Inhalt

[1] Nach Mabery (a. a. O.) scheinen aber in diesem Holzdestillate auch andere Brom entfärbende Substanzen ausser Allylalkohol vorhanden zu sein.

befindet, lässt man allmählich in kleinen Portionen aus einem Hahntrichter 500 g Schwefelchlorür[1] unter häufigem Umschütteln des Retorteninhaltes zufliessen und unterstützt die Einwirkung durch Erwärmen im Kochsalzbade. Die Flüssigkeit färbt sich dabei milchig gelb durch Abscheidung von Schwefel. Sobald die Entwickelung der anfangs in reichlicher Menge auftretenden Salzsäuredämpfe nahezu aufgehört hat, entfernt man den Kühler und setzt das Erhitzen noch einige Zeit fort zur völligen Verjagung der schwefligen Säure und der Chlorwasserstoffsäure. Man lässt dann erkalten und setzt der breiartig erstarrten Masse das doppelte bis dreifache Volumen Aether zu, filtrirt vom ausgeschiedenen Schwefel ab, destillirt aus dem Wasserbade den Aether ab und unterwirft die zurückbleibende Masse der Destillation über freiem Feuer. Zwischen 170 und 180° geht das noch schwach gelb gefärbte Dichlorhydrin über, das nach zwei- bis dreimaliger Destillation farblos und rein ist. Die höher siedenden Fraktionen bestehen aus schwefelhaltigen Produkten, im Destillationsrückstand hinterbleibt eine dicke, theerartige Masse. Ausbeute: 170 bis 180 g Reinprodukt.

Vorgang.

$$CH_2(OH).CH(OH).CH_2(OH) + 2S_2Cl_2 = CH_2Cl.CH(OH).CH_2Cl + 3S + 2HCl + SO_2.$$

Das Schütteln des vom Schwefel befreiten rohen Produktes mit kohlensaurem Kali, wie es von Carius vorgeschrieben wird, ist überflüssig, da sich bei der weiteren Destillation durch Zersetzung der schwefelhaltigen Nebenprodukte immer wieder schweflige Säure entwickelt.

Prüfung.

Das symmetrische Dichlorhydrin bilde eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit, siede bei 176—177° und zeige bei 19° das spec. Gew. 1,367 (1,383 bei 0°).

Dibrompropylalkohol.

$C_3H_6Br_2O = 217,4.$ $CH_2Br.CHBr.CH_2OH.$

Synonyma: 2-3-Dibrom-1-hydroxypropan, Allylalkoholbromid (2-3-Dibrom-1-propanol).

Litteratur: Kekulé, Liebig's Ann. 1861/62, Suppl.-Band **1**, 138; M... nikow, Jahresber. **1864**, 490; Tollens, Liebig's Ann. 1870, **1**... Tollens u. Münder, Liebig's Ann. 1873, **167**, 224; Weger, L... 1883, **221**, 83; Michael u. Norton, American Chem. Journ...

[1] Darstellung des Schwefelchlorürs siehe I. Theil, S. 178.

Im Gegensatz zu den Angaben von Weger liefert die Anlagerung von Brom an Allylalkohol nach Tollens (Darstellung I) leidlich befriedigende Ausbeuten. Schneller gelangt man aber nach Michael und Norton (Darstellung II) zum Ziel.

Ausgangsmaterialien: Allylalkohol, Brom (Schwefelkohlenstoff).

Darstellung I.

Man bringe eine Glasglocke umgekehrt in einen halb mit Wasser gefüllten Eimer, giesst in dieselbe 180 g Allylalkohol und stellt dann eine flache Schale mit 135 ccm Brom hinein. Die Glocke bleibt mit einer Glasplatte bedeckt an einem dunkeln Orte stehen, bis die Vereinigung stattgefunden hat und der Inhalt des Bromgefässes sich ohne Reaction mit dem Inhalt der Glocke mischen lässt. Das schwach gefärbte Produkt wird einige Male mit Wasser gewaschen und dann mit Dampf destillirt. Das Bromid befindet sich in einem etwa zur Hälfte damit angefüllten Kolben in einem auf 250° erhitzten Oelbade, durch ein dicht über der Flüssigkeit endendes Rohr wird ein lebhafter Wasserdampfstrom eingeleitet, welcher das Bromid leicht mit wegnimmt. Dasselbe wird in einem Kühler mit Vorlage verdichtet und die Destillation wird so geleitet, dass ungefähr gleiche Theile wässeriges und öliges Destillat [illegible] sammeln. Man trennt das Oel vom Wasser, wäscht es 1—[illegible] mit Wasser und destillirt es im Vacuum. Die Ausbeute [illegible] ca. 190° reines Produkt.

Darstellung II.

Man löst in einem Porcellanbecher von 2 l Inhalt [illegible] alkohol in 400 ccm Schwefelkohlenstoff, kühlt in ein[illegible] gut ab und rührt mit einem durch eine Wasser[illegible] Porcellanquirl gut um. Nun lässt man im V[illegible] eine Lösung von 70 ccm Brom in 400 ccm S[illegible] einem Tropftrichter zutropfen; jeder Tropf[illegible] anfangs sofort entfärbt. Wenn alles Brom [illegible] die Flüssigkeit über Nacht stehen und [illegible] kohlenstoff aus dem Wasserbade ab. [illegible] propylalkohol destillirt man im Vac[illegible] Dibrompropylalkohol.

Vorg[illegible]

$CH_2=CH.CH_2.OH + 2Br$ [illegible]

Prü[illegible]

Dibrompropylalkohol bild[illegible] bei 219° (corr.) siedende Flüssig[illegible] zeige. Unter 17 mm Druck si[illegible]

g Paratoluidin
säure. Zu der
ch unter Um-
Natriumnitrit
indessen erhitzt
ard'schen Gas-
Schwefelsäure und
hochgestellten
zur Spitze aus-
in die siedende
Wasser. Das
und in einer ge-
mit 90 g festem
durch ein feuchtes
grossen Flammen
bis auf etwa 1 l
Faltenfilter und
90 ccm Schwefelsäure
das p-Kresol als bald
rlauge lässt sich durch
Zur Reinigung schmilzt
Oel mit etwas Chlorcalcium

$CH_3.C_6H_4.N{=}N.OSO_3H + 2H_2O$

saures Diazo-p-Toluidinsulfat

$= CH_3.C_6H_4.OH + N_2 + H_2SO_4.$

p-Kresol

verbindung in der Hitze führt leicht
gefärbten Nebenprodukten, wenn man
ein beträchtlicher Ueberschuss von
zungsgefäss vorhanden ist.

Prüfung.

Prismen, bei 36° schmelzen und
Wasser. Löse 0,5 g
Tropfen Eisen-
Blaufä
mit Salz-
chlorat
von p-
säure.

Liebig's Ann.

fläche der beiden Flüssigkeiten gesorgt hat. Dabei tritt starke Contraction ein, das Volumen der Flüssigkeit vermindert sich beträchtlich. Die so erhaltene Lösung ist farblos und zähflüssig.

Nun destillirt man die Lösung des Isobutylens nach vorhergehender Neutralisation der Schwefelsäure mit Soda. Aus dem Destillate wird das Trimethylcarbinol durch Pottasche abgeschieden, sorgfältig durch längeres Digeriren mit frisch geglühtem Kaliumcarbonat entwässert und fractionirt.

Vorgang.

Der Gährungsbutylalkohol besteht grösstentheils aus i-Propylcarbinol $(CH_3)_2CH.CH_2OH$, welcher durch Schwefelsäure in Isobutylen übergeführt wird. Durch Bildung von Triisobutylen (S. 88) und anderen Produkten wird die Ausbeute allerdings stark herabgedrückt. Isobutylen nimmt unter Vermittlung der Schwefelsäure die Elemente des Wassers auf und bildet damit Trimethylcarbinol

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C{=}CH_2 + H_2O \;=\; \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}$$

Die Rückstände der Bereitung des rohen Isobutylens können auf Triisobutylen verarbeitet werden (S. 88).

Prüfung.

Der tertiäre Butylalkohol bestehe aus rhombischen Tafeln oder Prismen, welche bei 25° schmelzen und bei 82,94° (corr.) sieden. Sein spec. Gew. betrage bei 37° 0,7792.

Es bildet mit Wasser ein Hydrat von der Zusammensetzung $2C_4H_{10}O.H_2O$, welches flüssig ist und bei 80° siedet. Beim Oxydiren mit Chromsäure liefert Trimethylcarbinol: Aceton, Kohlensäure, Essigsäure und wenig Isobuttersäure. Ueber die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Tertiärbutylalkohol vgl. S. 49.

Para-Kresol, $C_7H_8O = 108,8$.

$CH_3.C_6H_4.OH.$

Synonyma: p-Oxymethylbenzol, Paraoxytoluol.

Litteratur: Griess, Jahresber. **1866**, 458; Würtz, Liebig's Ann. 1867, **144**, 139; 1871, **156**, 258; Körner, Zeitschr. f. Chem. **1868**, 326; Engelhardt u. Latschinow, Zeitschr. f. Chem. **1869**, 618; Oudemans, Liebig's Ann. 1873, **170**, 259; Salkowski, Berichte 1879, **12**, 1440.

Ausgangsmaterial: Paratoluidin.

Darstellung.

In einer Schale von ca. 10 l Inhalt löst man 250 g Paratoluidin in 7½ l Wasser und 150 ccm englischer Schwefelsäure. Zu der Lösung lässt man aus einer Aspiratorflasche allmählich unter Umrühren eine concentrirte wässerige Lösung von 200 g Natriumnitrit fliessen und lässt das Gemisch einige Zeit stehen. Indessen erhitzt man in einem Kolben von 5 l Inhalt auf einem Volhard'schen Gasofen ein Gemisch von 150 ccm concentrirter Schwefelsäure und 300 ccm Wasser zum Sieden. Der Kolben ist mit einer hochgestellten Tropfflasche verbunden, aus welcher man durch ein zur Spitze ausgezogenes Glasrohr die Diazolösung in dünnem Strahle in die siedende Säure einlaufen lässt. Es destillirt p-Kresol neben Wasser. Das Destillat wird in einem langen Kühler condensirt und in einer geräumigen Vorlage aufgefangen. Das Destillat wird mit 90 g festem Aetznatron versetzt, nach dem Durchschütteln durch ein feuchtes Faltenfilter filtrirt und in einer Blechflasche auf grossen Flammen rasch unter Zusatz von ein wenig Knochenkohle bis auf etwa 1 l eingedampft. Nun filtrirt man durch ein starkes Faltenfilter und lässt das Filtrat direkt in ein Gemisch von 90 ccm Schwefelsäure mit 270 ccm Wasser einlaufen, wobei sich das p-Kresol als bald erstarrendes Oel abscheidet. Aus der Mutterlauge lässt sich durch Ausäthern noch etwas Kresol gewinnen. Zur Reinigung schmilzt man die Krystalle, trocknet das warme Oel mit etwas Chlorcalcium und unterwirft es der Destillation.

Vorgang.

$$\underset{\text{saures p-Toluidinsulfat}}{CH_3.C_6H_4.NH_2, H_2SO_4} + HNO_2 = \underset{\text{saures Diazo-p-Toluidinsulfat}}{CH_3.C_6H_4.N{=}N.OSO_3H} + 2H_2O$$

$$CH_3.C_6H_4.N{=}N.OSO_3H + H_2O = \underset{\text{p-Kresol}}{CH_3.C_6H_4.OH} + N_2 + H_2SO_4.$$

Die Zersetzung der Diazoverbindung in der Hitze führt leicht zur Bildung von harzigen und gefärbten Nebenprodukten, wenn man nicht dafür sorgt, dass stets ein beträchtlicher Ueberschuss von Schwefelsäure in dem Zersetzungsgefäss vorhanden ist.

Prüfung.

p-Kresol bilde farblose Prismen, welche bei 36° schmelzen und bei 198° sieden. Es ist schwer löslich in Wasser. Löse 0,5 g Kresol in 100 ccm Wasser und gieb hierzu einige Tropfen Eisenchlorid. Es findet Blaufärbung statt.

Unterschied von m- und o-Kresol[1]. — p-Kresol giebt mit Salzsäure und Kaliumchlorat kein gechlortes Chinon.

Beim Schmelzen von p-Kresol mit überschüssigem Kali entsteht p-Oxybenzoësäure.

[1] Southworth, Liebig's Ann. 1873, **168**, 271.

Geraniol, $C_{10}H_{18}O = 154,7.$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>CH\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}C(CH_3){=}CH\text{-}CH_2(OH).$$

Synonyma: (2-6-Dimethylocto-4-6-dien-8-ol).

Litteratur: Jacobsen, Liebig's Ann. 1871, **157**, 233; Gintl, Jahresber. **1879**, 941; Semmler, Berichte 1890, **23**, 1100.

Ausgangsmaterial: Geraniumöl.

Darstellung.

500 g Geraniumöl werden aus einer Retorte, durch deren Tubus ein Thermometer führt, im Vacuum der fractionirten Destillation unterworfen. Bei 17 mm Druck geht bis 120,5° ein Theil über, welcher deutlich sauer reagirt und äusserst unangenehm riecht. Die Fraction 120,5—122,5° wird besonders aufgefangen. Dieselbe besteht aus reinem Geraniol. Im Rückstande bleibt ein dunkelbraunes Oel.

Das Geraniumöl enthält bis zu 92% Geraniol.

Prüfung.

Geraniol bilde eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruch und siede bei 17 mm Druck zwischen 120,5° und 122,5°. Es ist mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar, dagegen unlöslich in Wasser. Sein spec. Gew. beträgt bei 15° 0,8851.

Terpineol.

$C_{10}H_{18}O = 153,7.$

Synonyma: Terpenhydrat, Terpilenol.

Litteratur: Deville, Liebig's Ann. 1849, **71**, 351; Berthelot, Jahresber. **1855**, 648; Tilden, Jahresber. **1878**, 638; Berichte 1879, **12**, 848, 1131; Flawitzky, Journ. russ. chem. Gesellsch. 1879, **11**, 133; Berichte 1879, **12**, 2354; Renard, Jahresber. **1880**, 448; Tauret, Bulletin 1886, **44**, 108; Bouchardat u. Voiry, Compt. rend. 1887, **104**, 996; Wallach, Liebig's Ann. 1885, **230**, 264, 271; 1887, **239**, 20; 1888, **245**, 196; 1893, **275**, 103.

Ausgangsmaterialien: Terpinhydrat, Phosphorsäure.

Terpineol entsteht aus Terpinhydrat unter dem Einfluss verschiedener anorganischer und organischer Säuren und saurer Salze; die Hauptschwierigkeit

bei der Darstellung besteht darin, das gebildete Terpineol der weiteren Einwirkung der sauren Agentien zu entziehen. Das Terpineol kommt in reinem Zustande in den Handel; Veröffentlichungen über die Darstellung im grösseren Maassstabe liegen aber nicht vor.

Darstellung.

100 g Terpinhydrat werden in einem mit absteigendem Kühler verbundenen Kolben mit 200 ccm 20%iger Phosphorsäure (spec. Gew. 1,12) auf freiem Feuer zum Sieden erhitzt und in die siedende Flüssigkeit Wasserdampf eingeleitet. Es beginnt bald ein wasserhelles Oel überzugehen, man destillirt so lange, als sich noch Oeltropfen zeigen. Dann trennt man das übergegangene Oel im Scheidetrichter vom Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und rectificirt unter vermindertem Druck. Der Vorlauf wird gesondert aufgefangen, bis sich das Thermometer auf constante Temperatur einstellt. So gewonnen bildet das Terpineol zunächst eine dickliche Flüssigkeit, die schwer zur Krystallisation zu bringen ist, am besten gelingt dies durch Abkühlen auf 0° und Impfen mit einem Krystall von reinem Terpineol. Man saugt die Krystalle ab und trocknet bei Winterkälte auf einem Thonteller.

Vorgang.

$$C_{10}H_{18}(OH)_2 = C_{10}H_{17}.OH + H_2O.$$

Wenn der Process der Wasserabspaltung weitergeht, bilden sich Terpene $C_{10}H_{16}$, namentlich Terpinen (Siedepunkt 179—182°) und Terpinolen (Siedepunkt 185—190°), welche sich im Vorlauf von dem Terpineol (Siedepunkt 210—218°) befinden.

Prüfung.

Schmelze bei 35° und siede bei 40 mm Druck ganz unzersetzt bei 130—135°; bei gewöhnlichem Druck findet man den Siedepunkt gegen 218°.

Borneol.

$$C_{10}H_{18}O = 153,7.$$

Synonyma: Borneocampher, Camphol.

Litteratur: Pelouze, Liebig's Ann. 1841, **40**, 326; Gerhardt, Liebig's Ann. 1843, **45**, 34; Berthelot, Ann. chim. phys. 1859, [3] **56**, 78; Berthelot u. Buignet, Liebig's Ann. 1860, **115**, 245; Baubigny, Zeitschr. f. Chem. **1866**, 408; **1867**, 71; **1868**, 298, 481, 687; Jackson u. Menke, Amer. chem. Journ. 1872, **5**, 270; Plowman, Jahresber. **1874**, 537; Bruylants, Berichte 1878, **11**, 455; Jahresber. **1879**, 944; Montgolfier,

Ann. chim. phys. 1878, [5] **14**, 38; Kachler, Liebig's Ann. 1879, **197**, 99; Kachler u. Spitzer, Monatshefte 1881, **2**, 235; Jackson u. Menke, Berichte 1882, **15**, 16, 2730; Immendorf, Berichte 1884, **17**, 1038; Wallach, Liebig's Ann. 1885, **230**, 225; Kanoniwkow, Journ. prakt. Chem. 1885, [2] **31**, 348; Spica, Gazzetta chim. ital. 1887, **17**, 314; Haller, Bulletin 1888, **47**, 902; Brühl, Berichte 1891, **24**, 3384.

Ausgangsmaterialien: Gewöhnlicher Campher (Laurineencampher), Natriummetall.

Wir geben die Darstellung nach Wallach, obwohl auf dem von Brühl beschriebenen Wege direkt ein reineres Präparat erzielt wird, da das Wallach'sche Verfahren sich durch weit grössere Einfachheit auszeichnet und die Methode von Brühl unter Camphocarbonsäure (siehe unten) beschrieben werden wird.

Darstellung.

Je 50 g Campher werden in einem geräumigen Kolben in 500 ccm Alkohol von 96% gelöst und der Kolben an einem Rückflusskühler mit weitem Kühlrohr befestigt, durch welches man nach und nach 60 g kleingeschnittenes Natrium in den Alkohol einträgt. Die Operation soll etwa eine Stunde in Anspruch nehmen und die eintretende freiwillige Erwärmung der Flüssigkeit nicht durch Abkühlung herabgedrückt werden; vielmehr ist es bei schliesslicher Verlangsamung der Reaction zweckmässig, durch Hinzufügen von (etwa 50 ccm) Wasser (wobei der Kolbeninhalt stark umgeschüttelt werden muss) die Auflösung der letzten Quantitäten Natrium zu beschleunigen.

Wenn alles Natrium verbraucht ist, so giesst man das Produkt in 3—4 l kaltes Wasser, sammelt nach dem Absetzen das ausgeschiedene Borneol auf einem Colirtuch und befreit es durch Waschen mit Wasser möglichst von anhaftendem Alkali. Die auf ungebrannten Tellern getrocknete Masse wird schliesslich aus leicht siedendem Petroläther umkrystallisirt.

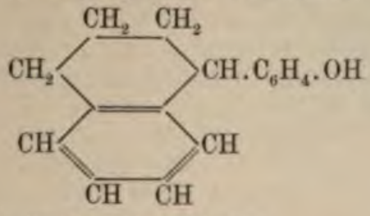
Vorgang.

$$C_{10}H_{16}O + 2H = C_{10}H_{18}O.$$

Prüfung.

Das Borneol bildet grosse, wasserhelle Krystalle vom Schmelzpunkt 208° und sublimirt beim Erhitzen in Blättchen. Durch geringe Beimengungen wird der Schmelzpunkt stark heruntergedrückt; das Präparat kann auch durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt werden.

Tetrahydronaphtylphenol, $C_{16}H_{16}O = 223,5$.



Litteratur: Königs, Berichte 1891, **24**, 179.

Ausgangsmaterialien: Dihydronaphtalin (S. 79); Phenol.

Darstellung.

Man mischt in einer Stöpselflasche 28 g Phenol mit 40 g Dihydronaphtalin und giebt, während man die Flasche durch Einstellen in kaltes Wasser abkühlt, ein erkaltetes Gemisch von 40 ccm reiner destillirter Schwefelsäure und 40 ccm Eisessig hinzu. Man verschliesst nun die Flasche mit einem Stopfen und lässt das Gemisch, das schon nach wenigen Stunden zu einem Krystallbrei erstarrt, unter häufigem Umschütteln einen Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen.

Dann verdünnt man mit 500 ccm Wasser, neutralisirt annähernd mit Ammoniak (200 ccm 25%iges Ammoniak vom spec. Gew. 0,9327) und fügt Ammoniumcarbonatlösung bis zur eben alkalischen Reaction hinzu. Den entstandenen krystallinischen Niederschlag saugt man ab, wäscht mit Wasser aus und kocht in einem Kolben am Rückflusskühler drei Stunden lang mit einer Lösung von 50 g Aetzkali in 200 ccm Alkohol. Danach destillirt man mit Wasserdampf, bis kein Dihydronaphtalin mehr übergeht. Den alkalischen Destillationsrückstand filtrirt man von etwas Harz ab und leitet einen kräftigen Strom von Kohlensäure in die in einem verschlossenen Kolben befindliche Lösung unter öfterem Umschütteln bis zur völligen Sättigung ein, worauf nach kurzer Zeit das Tetrahydronaphtylphenol auskrystallisirt. Man reinigt dasselbe durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder aus einem Gemisch von Aether und niedrig siedendem Ligroïn. Die Ausbeute beträgt ca. 25 g.

Vorgang.

$$C_{10}H_{10} + C_6H_5OH = C_{10}H_{11}\text{-}C_6H_4OH.$$

Prüfung.

Tetrahydronaphtylphenol krystallisirt aus Ligroïn in büschelförmig vereinigten Nadeln, welche unter vorherigem Sintern bei 129—130° schmelzen. Es ist leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser und kaltem Ligroïn. Mit Wasserdämpfen von 100° geht es nur sehr langsam über, schneller mit überhitztem Dampf bei 160°. Mit ätzenden Alkalien bildet es Salze, die durch überschüssige Lauge ausgesalzen, durch Kohlensäure zersetzt werden.

II. Polyalkohole und Polyphenole.

Aethylenglycol, $C_2H_6O_2 = 61,9$.

$$\begin{array}{l} CH_2\text{-}OH \\ | \\ CH_2\text{-}OH \end{array} .$$

Synonyma: Aethylenalkohol (Aethandiol).

Litteratur: Würtz, Compt. rend. 1856, **43**, 199; Eltekow, Berichte 1873, **6**, 558; Zeller u. Hüfner, Journ. prakt. Chem. 1874, [2] **10**, 271; 1875, [2] **11**, 229; Niederist, Liebig's Ann. 1877, **186**, 393; 1879, **196**, 354; Erlenmeyer, Liebig's Ann. 1878, **192**, 255; Grossheintz, Bulletin 1879, **31**, 293.

Die Ausbeuten bei dem nachstehend beschriebenen Verfahren sind schlechte, voraussichtlich lassen sie sich verbessern, wenn man Aethylenchlorid statt des Bromids anwendet, welches denselben Preis hat, dafür aber den doppelten Gehalt an Aethylen besitzt.

Ausgangsmaterialien: Reines Kaliumcarbonat (durch Glühen von Dicarbonat hergestellt); Aethylenbromid (S. 38).

Darstellung.

188 g Aethylenbromid, 138 g reines Kaliumcarbonat und 1 l Wasser werden in einem etwa 2 l fassenden Rundkolben auf dem Sandbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Es empfiehlt sich, in den Kolben Holzstäbchen einzubringen, um das Sieden und die Mischung des Oeles mit dem Wasser zu erleichtern. Nach 18- bis 20stündigem Kochen ist alles Aethylenbromid verschwunden; es entweicht hierbei neben Kohlensäure Vinylbromid, welches man in einem mit Brom beschickten und mit dem Kühler in Verbindung gesetzten Liebig'schen Kugelapparat als Bromäthylenbromid auffängt. Zwischen dem Kühler und dem Kugelapparat schaltet man zweckmässig eine Waschflasche mit Natronlauge ein. Nach beendeter Reaction giesst man den noch warmen Kolbeninhalt in eine Schale und dampft ihn auf dem Wasserbade ein, bis sich reichliche Mengen von Bromkalium auszuscheiden beginnen. Nach einigem Stehen wird

die Masse mit 96%igem Alkohol angerührt, wobei das Glycol in Lösung geht, während Bromkalium ungelöst zurückbleibt. Demselben werden die letzten Reste von Glycol durch starkes Absaugen und Auswaschen mit einem Gemisch von Alkohol und Aether entzogen. Aus dem Filtrat entfernt man den Aether und Alkohol durch Destillation aus dem Kochsalzbade und destillirt den Rückstand aus einem geräumigen, höchstens zu 1/3 angefüllten Kolben aus dem Oelbade so lange, bis nur noch eine trockene, in der Regel etwas braun gefärbte Masse zurückbleibt. Das erhaltene farblose Destillat wird nun mit eingesenktem Thermometer fractionirt; man fängt in 3 Fractionen, bis 110°, von 110—170° und von 170—200° auf. Das reine Glycol wird aus demjenigen Theile des Destillates durch fractionirte Destillation gewonnen, welcher von 170—200° überging; aber auch aus der von 110—170° siedenden Portion lässt sich noch eine geringe Menge von Glycol abscheiden, wenn man sie auf dem Wasserbade concentrirt und danach der Destillation unterwirft. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 20—22 g.

Vorgang.

$$C_2H_4Br_2 + K_2CO_3 + H_2O = C_2H_4(OH)_2 + 2KBr + CO_2.$$

Daneben bildet sich aber auch Vinylbromid:

$$C_2H_4Br_2 + K_2CO_3 = C_2H_3Br + KBr + KHCO_3,$$

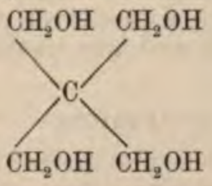
welches durch Addition von Brom in Bromäthylenbromid übergeführt wird:

$$CHBr{=}CH_2 + 2Br = CH_2Br\text{-}CHBr_2.$$

Prüfung.

Aethylenglycol bilde eine farblose, dicke Flüssigkeit, die unter 764,5 mm Druck bei 197,5° siedet und bei 0° das spec. Gew. 1,125 hat. Das Glycol schmeckt süss und ist in jedem Verhältniss mit Alkohol und Wasser mischbar, nicht aber mit Aether.

Penta-Erythrit, $C_5H_{12}O_4 = 135,7$.



Synonyma: Tetramethylolmethan, s-Tetraoxypentan (2-Dimethylolpropan-1-3-diol).

Litteratur: Tollens u. Wigand, Liebig's Ann. 1891, **265**, 319; 1892, **276**, 59.

Ausgangsmaterialien: Käufliche Formaldehydlösung; Paraldehyd; gebrannter Marmor.

Requisiten: Eine Zehnliterflasche.

Darstellung.

Von wässeriger Formaldehydlösung, deren Gehalt durch Titration bestimmt ist (s. S. 123), versetzt man eine 125 g reinem Formaldehyd entsprechende Menge (ca. 320 ccm der käuflichen Lösung) mit 47 g oder 59 ccm Acetaldehyd, den man sich durch Destillation von 70 ccm Paraldehyd mit 2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure (s. S. 126) soeben frisch bereitet hat, und füllt mit Wasser zu 6 l auf. Zu dieser Mischung giebt man eine aus 125 g gebranntem Marmor und 5/4 l Wasser hergestellte und erkaltete Kalkmilch und lässt, anfangs unter täglichem Umschütteln, in einer gut verkorkten Flasche von etwa 10 l Inhalt je nach der wärmeren oder kälteren Jahreszeit 1 bis 2 Monate stehen. Gleich nach der Zugabe der Kalkmilch erwärmt sich die Mischung ein wenig; in einigen Stunden erreicht die Temperaturerhöhung ihr Maximum und beträgt dann mehrere Grade.

Nach der angegebenen Zeit hebert man die braune Lauge von dem abgesetzten Kalkbodensatz ab, fällt den gelösten Kalk mit ca. 133 g Oxalsäure genau aus und dampft im Wasserbade zum Syrup ein. Dieser erstarrt beim Stehen zu einem dicken Krystallbrei, den man auf Thontellern von dem anhaftenden Syrup befreit. Man erhält so 70—80 g rohen Penta-Erythrit, der in gepulvertem Zustande so lange mit starkem Alkohol digerirt wird, bis sein Schmelzpunkt gegen 250° liegt. Endlich krystallisirt man aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle um.

Vorgang.

Indem überschüssiger Formaldehyd auf Acetaldehyd einwirkt, greifen drei Moleküle Formaldehyd in das Methyl des Acetaldehyds ein:

$$3CH_2O + CH_3.CHO = (CH_2.OH)_3{\equiv}C.CHO;$$

worauf der entstehende Aldehyd reducirt wird:

$$(CH_2.HO)_3{\equiv}C.CHO + 2H = C{\equiv}(CH_2.OH)_4.$$

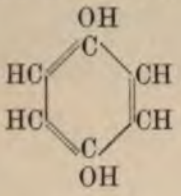
Wenn die Menge des Formaldehyds nicht ausreicht, bleibt die Reaction bei der Bildung niedriger schmelzender Zwischenprodukte stehen.

Prüfung.

Penta-Erythrit bilde schöne grosse Prismen vom Schmelzpunkt 255°. Der Schmelzpunkt wird durch Verunreinigungen sehr stark herabgedrückt. Sehr leicht löslich in heissem Wasser; krystallisirt langsam beim Erkalten. Eine bei 15° gesättigte Mutterlauge enthält 1 g Penta-Erythrit in 18 g Wasser.

Erhitze 2 g Penta-Erythrit 10 Minuten lang unter Rückfluss mit 8 ccm Essigsäureanhydrid und 2 g frisch geschmolzenem Natriumacetat. Das Reactionsprodukt erstarrt zu einem Brei von Nadeln des Tetraacetates, das nach dem Waschen, Abpressen und Umkrystallisiren aus lauwarmem Wasser bei 84° schmilzt und auch aus Alkohol unter Zusatz von etwas Essigsäure umkrystallisirt werden kann.

Hydrochinon, $C_6H_6O_2 = 109,7$.



Synonyma: p-Dioxybenzol (Benzen-1-4-diol).

Litteratur: Wöhler, Liebig's Ann. 1844, **51**, 152; Kawaller, Liebig's Ann. 1852, **84**, 358; Strecker, Liebig's Ann. 1858, **107**, 229; Demole, Berichte 1874, **7**, 1441; Salkowski, Berichte 1874, **7**, 1010; Rakowski u. Leppert, Berichte 1875, **8**, 788; Hlasiwetz, Liebig's Ann. 1875, **175**, 67; Weselski u. Schuler, Berichte 1876, **9**, 1160; Hepp, Berichte 1877, **10**, 1654; Ekstrand, Berichte 1878, **11**, 713; Richter, Journ. prakt. Chem. 1879, [2] **20**, 207; Herrmann, Liebig's Ann. 1882, **211**, 336; Nietzki, Liebig's Ann. 1882, **215**, 127; Berichte 1886, **19**, 1468.

Ausgangsmaterialien: Anilin; Kaliumdichromat (Natriumdichromat).

Darstellung.

60 ccm Anilin werden in der unter Chinon (siehe unten) beschriebenen Weise in saurer Lösung oxydirt.

In die nach Eintragen des Kaliumdichromats erhaltene braun gefärbte Flüssigkeit wird so lange schweflige Säure eingeleitet, bis nach längerem Stehen ein deutlicher Ueberschuss derselben wahrnehmbar ist. Hierauf äthert man fünf Mal mit je 1 l Aether aus, verdunstet den Aether und erhält das Hydrochinon als schwarzbraun gefärbte Masse. Dasselbe wird durch Krystallisation aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas schwefliger Säure und Thierkohle gereinigt; wobei es in farblosen Prismen krystallisirt.

Die Ausbeute ist häufig etwas niedriger als beim Chinon, welches sich leichter mit Aether ausziehen lässt als das Hydrochinon (s. Chinon).

Vorgang.

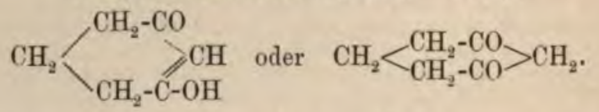
$$C_6H_4O_2 + SO_2 + 2H_2O = C_6H_4(OH)_2 + H_2SO_4.$$

Prüfung.

Hydrochinon krystallisire aus wässeriger Lösung in farblosen hexagonalen Prismen, durch Sublimation in monoklinen Blättchen vom Schmelzpunkt 169°. Es ist in 17 Theilen Wasser von 15° löslich und wird leicht von Alkohol und Aether, schwerer von Benzol aufgenommen. Liefert bei der Oxydation Chinon, und geht beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure in Chinizarin $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$ über.

Löse 1 g Hydrochinon in möglichst wenig kaltem Wasser und versetze die Lösung mit 2 g salzsaurem Hydroxylamin und ½ ccm concentrirter Salzsäure. Nach zwölfstündigem Stehen scheidet sich eine reichliche Menge von Chinondioxim $C_6H_6N_2O_2$ in feinen farblosen Nadeln vom Zersetzungspunkt 240° ab. Die Bildung des Chinondioxims aus Hydrochinon ist nur durch eine Oxydationswirkung des Hydroxylamins zu erklären, welche zunächst zum Chinon führt.

Dihydroresorcin, $C_6H_8O_2 = 111{,}7$.



Synonyma: (Cyklohexen-1-ol-3-on, Cyklohexan-1-3-dion).

Litteratur: Merling, Liebig's Ann. 1893, **278**, 28.

Ausgangsmaterialien: Resorcin; Natriumamalgam.

Darstellung.

In die siedende Lösung von 100 g Resorcin in 1 l Wasser, die sich in einem 4 l fassenden, mit Rückflusskühler verbundenen starkwandigen Kolben befindet, werden unter Einleiten von Kohlensäure im Verlaufe von etwa einer Stunde 5 kg 2%iges Natriumamalgam eingetragen. Man verdünnt die Lösung nach je 4 Stunden mit 100 ccm siedendem Wasser und unterbricht das Sieden, sobald das Amalgam verbraucht ist, was nach etwa 20 Stunden stattfindet. Man kühlt jetzt ab und fährt mit dem Einleiten der Kohlensäure bis zur beginnenden Abscheidung von doppeltkohlensaurem Natron fort. Nach gut geleiteter Operation ist die Lösung klar und farblos. Sie enthält im Wesentlichen Dihydroresorcin an Natron gebunden und freies, unverändertes Resorcin. Letzteres wird der Lösung durch sechsmaliges Ausschütteln mit je 1 l Aether entzogen, es bleibt nach dem Abdunsten des Aethers als gelblicher, nach längerem Stehen Krystalle abscheidender Syrup (15—20 g) zurück. Die vom Resorcin befreite alkalische Flüssigkeit wird mit verdünnter Schwefelsäure

(200 ccm Schwefelsäure und 200 ccm Wasser) angesäuert, von ein wenig sich ausscheidender flockiger Substanz abfiltrirt und zur Entfernung einer geringen Menge nicht krystallisirenden Produkts zunächst mit 300 ccm, sodann behufs Gewinnung des Dihydroresorcins zehn Mal mit je 1 l Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleiben 60—70 g rohes Dihydroresorcin als gelblicher Syrup zurück, der beim Erkalten langsam zum Krystallbrei erstarrt. Nach mehrtägigem Stehen werden die Krystalle von der syrupösen Mutterlauge durch Absaugen getrennt und mit wasserfreiem Aether gewaschen. Man erhält sie so vollkommen rein und farblos. Aus der Mutterlauge lässt sich durch Eindunsten und Stehenlassen eine zweite, in gleicher Weise zu reinigende Krystallisation gewinnen.

Die Ausbeute an reinem Dihydroresorcin aus 100 g Resorcin beträgt 35—40 g, doch bestehen die syrupösen Mutterlaugen noch zur Hälfte ihres Gewichts aus derselben Verbindung.

Vorgang.

$$C_6H_4(OH)_2 + H_2 = C_6H_6(OH)_2.$$

Prüfung.

Dihydroresorcin sei in Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform leicht, in wasserfreiem Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn sehr schwer löslich. In siedendem Benzol, Toluol und Essigäther löst es sich in reichlicher Menge und krystallisirt daraus beim Erkalten in farblosen, glänzenden Prismen, welche bei 104—106° (nicht unzersetzt) schmelzen.

Die wässerige Lösung des Dihydroresorcins reagirt stark sauer; sie entfärbt übermangansaures Kali in der Kälte augenblicklich und wird durch Eisenchlorid intensiv violettroth gefärbt. Lösungen des Dihydroresorcins in Kali oder Natronlauge bleiben zum Unterschied von alkalischen Resorcinlösungen an der Luft völlig farblos.

Löse 1 g Dihydroresorcin in 5 ccm Wasser und gieb hierzu eine Mischung von 1,2 g salzsaurem Hydroxylamin und 0,9 g wasserfreie Soda in 5 ccm Wasser. Nach wenigen Augenblicken scheidet sich Dihydroresorcindioxim $H_2C\left\langle\begin{matrix} CH_2\text{-}C{=}N.OH \\ \quad\quad >CH_2 \\ CH_2\text{-}C{=}N.OH \end{matrix}\right.$ als farbloses, krystallisirtes Pulver mit wechselndem Wassergehalt ab. Das entwässerte Oxim schmilzt bei 154—157° und zersetzt sich gegen 200° unter lebhafter Gasentwickelung. Bei raschem Erhitzen verpufft es.

Löse 0,5 g Dihydroresorcin in 10 ccm Wasser und versetze die Lösung mit ammoniakalischem Silbernitrat. Beim Erwärmen findet die Bildung eines Silberspiegels statt.

Pinacon, $C_6H_{14}O_2 = 711{,}7$.

$(CH_3)_2C(OH).C(OH)(CH_3)_2$.

Synonyma: Tetramethyläthylenglycol, 2-3-Dihydroxy-2-3-dimethylbutan (2-3-Dimethylbutan-2-3-diol).

Litteratur: Fittig, Liebig's Ann. 1859, **110**, 25; 1860, **114**, 54; Städeler, Liebig's Ann. 1859, **111**, 277; Friedel, Liebig's Ann. 1862, **124**, 329; Jahresber. **1873**, 340; Pawlow, Liebig's Ann. 1879, **196**, 126; Thiele, Berichte 1894, **27**, 455.

Ausgangsmaterialien: Aceton, Natriummetall.

Darstellung.

Auf 150 ccm Kalilauge (30% KOH) lässt man 100 ccm Aceton schwimmen und trägt allmählich 28 g Natriummetall in Stückchen ein. In dem Maasse, wie die Einwirkung des Natriums nachlässt, wird tropfenweise Wasser zugegeben. Das entstandene Oel wird abgehoben und fractionirt. Der zwischen 150—180° übergehende Antheil, welcher hauptsächlich aus Pinacon und einem gelben dicken Oel besteht, lässt, mit wenig Petroläther gewaschen, reines Pinacon zurück. Der Petroläther scheidet, mit wenig Wasser geschüttelt, den gelösten Theil des Pinacons als reines Hydrat ab.

Die Ausbeute aus 1000 g Aceton beträgt etwa 110 g Pinacon (Pinaconhydrat auf Pinacon umgerechnet).

Vorgang.

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!>\!CO + OC\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3} + H_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!>\!C(OH)\text{-}(OH)C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}.$$

Prüfung.

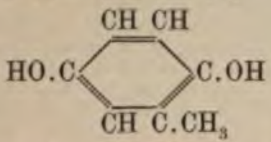
Pinacon bilde kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 35—38° und vom Siedepunkt 171—172° bei 739 mm Druck. Es ist leicht löslich in Alkohol, heissem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser und Schwefelkohlenstoff.

Aus der Lösung in heissem Wasser scheidet sich beim Erkalten Pinaconhydrat $C_6H_{14}O_2.6H_2O$ in vierseitigen Tafeln vom Schmelzpunkt 46,5° ab.

Pinacon zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Pinacolin $CH_3\text{-}CO\text{-}C(CH_3)_3$ und Wasser.

Durch die Behandlung mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure entsteht Tetramethyläthylenbromid.

Toluhydrochinon, $C_7H_8O_2 = 123,7$.



Synonyma: 2-5-Dioxytoluol (1-Methylbenzen-2-5-diol).

Litteratur: Nietzki, Berichte 1877, **10**, 1935; Liebig's Ann. 1882, **215**, 159; Neville u. Winther, Berichte 1882, **15**, 2979.

Die Reduktion des Toluchinons mit Natriumbisulfit statt mit freier schwefliger Säure vorzunehmen ist nicht empfehlenswerth, da sich dabei Hydrochinonsulfosäuren bilden und dadurch die Ausbeute bedeutend verringert wird.

Ausgangsmaterialien: siehe Toluchinon.

Darstellung.

Man verfährt genau wie bei der Darstellung des Toluchinons und leitet in die nach dem Eintragen des Kaliumdichromates erhaltene saure Lösung so lange schweflige Säure ein, bis die Flüssigkeit selbst nach längerem Stehen deutlich danach riecht. Man äthert aus, trocknet die ätherischen Auszüge mit Chlorcalcium und destillirt den Aether ab. Bei Einhaltung der beim Toluchinon angegebenen Mengenverhältnisse (40 g o-Toluidin, 1160 ccm Wasser, 87 ccm concentrirte Schwefelsäure, 106 g Kaliumdichromat) hinterbleiben 24 g krystallinisches Toluhydrochinon vom Schmelzpunkt 122—124°, die aus Xylol umkrystallisirt werden.

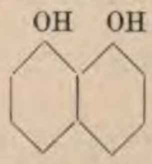
Vorgang.

$$C_7H_6O_2 + H_2 = C_7H_8O_2.$$

Prüfung.

Toluhydrochinon bilde perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 124°, die zum Theil unzersetzt sublimiren.

1-8-Dioxynaphtalin, $C_{10}H_8O_2 = 159,6$.



Synonyma: 1-8-Naphtendiol (Naphtalen-1-8-diol).

Litteratur: H. Erdmann, Liebig's Ann. 1888, **247**, 356.

Ausgangsmaterial: Naphtsulton.

Um 1-8-Dioxynaphtalin im grösseren Maassstabe zu bereiten, bedarf man eines eisernen Autoklavens mit Rührwerk, da ohne gute Durchmischung der Schmelze die Ausbeute sehr zu wünschen übrig lässt. In Ermangelung eines solchen Apparates empfiehlt es sich daher, nur in kleinen Mengen zu arbeiten, da in offenen Gefässen bei längerer Dauer des Schmelzprocesses durch Sauerstoffabsorption bald starke Verharzung eintritt.

Requisiten: Ein Silbertiegel, Nickeltiegel oder Eisentiegel.

Darstellung.

60 g Kalihydrat werden mit 20 ccm Wasser und 14 g Naphtsulton im Silbertiegel zusammengeschmolzen, wobei das Sulton schnell unter Gelbfärbung in 1-8-naphtolsulfosaures Kalium übergeht. Nun erhitzt man auf 200—230° und erhält im gut bedeckten Tiegel unter zeitweiligem Umrühren mit einem Thermometer mit Kupfer- oder Silberhülse 15—20 Minuten auf dieser Temperatur. Die anfangs gelbgrüne Schmelze oxydirt sich an der Oberfläche sehr lebhaft und wird dabei schwarz. Nach dem Erkalten zerlegt man das Produkt durch etwa 300 ccm 13%iger Salzsäure, versetzt noch mit etwas concentrirter Salzsäure bis kein Aufbrausen mehr stattfindet, bringt mit ca. 1 l Wasser unter Erhitzen in Lösung und filtrirt von einer sehr geringen Menge Harz ab. Beim Erkalten krystallisirt das 1-8-Dioxynaphtalin in langen schönen weissen Nadeln (beim schnellen Abkühlen in Blättchen), welche sich an der Luft leicht etwas grau färben. Dieselben schmelzen bei 140°. Ihnen haften nur noch Spuren von anorganischer Substanz an.

Aus je 14 g Naphtsulton werden über 6 g 1-8-Dioxynaphtalin direkt krystallisirt erhalten. Aus der Mutterlauge lassen sich leicht und schnell noch etwa 2 g erhalten, indem man mit Aether auszieht, den Aether mit einer sehr kleinen Menge verdünnter Natronlauge schüttelt, die sich dabei purpurn (Juglon), dann braun färbt, und nach Abheben des Aethers schnell mit Salzsäure ansäuert. Beim Verdunsten der Reste von Aether, welches man durch Umschwenken in einer Schale beschleunigt, scheidet sich das Dioxynaphtalin in derben Kryställchen ab.

Man kann das Dioxynaphtalin aus heissem Wasser unter Zusatz von schwefliger Säure umkrystallisiren.

Vorgang.

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} O \\ | \\ SO_2 \end{matrix}\right. + 2K(OH) = C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. + K_2SO_3.$$

Wenn man nicht schweflige Säure zufügt, wird durch Umkrystallisiren aus Wasser der Reinheitszustand des Körpers nicht gebessert, da er sehr leicht oxydabel ist und ausserdem Neigung zur Bildung eines Hydrates zu besitzen scheint, welches aus den

verdünnten wässerigen Lösungen in Blättchen krystallisirt und sich mit den zuerst ausgeschiedenen Nadeln vermengt.

Prüfung.

1-8-Dioxynaphtalin bilde aus Wasser krystallisirt lange schöne Nadeln (beim schnellen Abkühlen Blättchen), welche bei 140° schmelzen. Es ist in Wasser, selbst in heissem, ziemlich schwer löslich, ebenso in Ligroïn; von Aether, Benzol, Toluol wird es leicht aufgenommen. Beim Umkrystallisiren aus Toluol-Ligroïn erhält man es in harten, nur schwach gefärbten Krystalldrusen, die aus grossen Blättern bestehen, aber etwas niedriger (137—138°) schmelzen, als das direkt erhaltene Produkt. Der Körper besitzt einen nachhaltig beissenden Geschmack; kleine Mengen davon in der Luft verstäubt, reizen heftig zum Niesen.

Die wässerige Lösung giebt folgende Farbenreactionen:

Diazonaphthionsäure erzeugt in der alkalischen Lösung eine intensiv violette Färbung, die durch Säuren in ein schönes Roth übergeht.

Mit Eisenchlorid entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag in grünlicher Flüssigkeit. Die Fällung vermehrt sich schnell und wird dunkelgrün, während die überstehende Flüssigkeit sich völlig entfärbt. Zusatz von viel Salzsäure hindert die Reaction nicht, sondern verlangsamt sie nur.

Goldchlorid: grauviolette Färbung.

Natriumnitrit und Salzsäure: gelber, flockiger Niederschlag, in Natronlauge oder Ammoniak mit intensiver Orangefärbung löslich.

Kaliumdichromat und Schwefelsäure: Braunfärbung; beim Erhitzen Chinongeruch. Wird mit Aether aufgenommen und die gelbe ätherische Lösung mit sehr verdünntem Ammoniak oder Natronlauge geschüttelt, so nimmt die alkalische Lösung Purpurfärbung an (Juglonreaction).

1-8-Dioxynaphtalin lässt sich nicht längere Zeit aufbewahren, wenigstens in geschlossenen Glasgefässen nicht: es verwandelt sich in einigen Monaten in ein schwarzes Harz. Vielleicht spielt die alkalische Reaction des Glases bei dieser Zersetzung eine Rolle.

Uebergiesse 1 g 1-8-Dioxynaphtalin im eisernen Röhrenautoklaven (S. 19) mit 15 ccm bei 0° gesättigtem Ammoniak und erhitze 8 Stunden auf 300°. Den Inhalt des wieder erkalteten Rohres filtrire sofort nach dem Oeffnen durch ein bereit gehaltenes Faltenfilter in ein Krystallisationsschälchen und lasse im Vacuum über Schwefelsäure eindunsten. 1-8-Diamidonaphtalin[1] scheidet sich allmählich in spröden weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 67° aus.

[1] Liebigs Ann. 1888, **247**, 363.

Terpinhydrat, $C_{10}H_{22}O_3 = 189,6$.

$$C_3H_7C(OH)<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>C(OH)CH_3 + H_2O\ (?).$$

Synonyma: Terpinum hydratum.

Litteratur: Wiggers, Liebig's Ann. 1846, **57**, 247; Deville, Liebig's Ann. 1849, **71**, 348; Tilden, Jahresb. **1878**, 638.

Ausgangsmaterialien: Rectificirtes Terpentinöl; Alkohol vom spec. Gew. 0,8631; Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3.

Darstellung.

Ein Gemisch von 400 g rectificirtem Terpentinöl, 350 ccm Alkohol vom spec. Gew. 0,8631 (80 Vol.-Proc., entsprechend 74 Gew.-Proc.) und 80 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3 wird in grossen Porcellantellern bei niedriger Temperatur einige Tage sich selbst überlassen. Alsdann sammelt man die in der Flüssigkeit abgeschiedenen Krystalle, lässt sie gut abtropfen, presst sie zwischen Filtrirpapier und krystallisirt sie aus 96%igem Alkohol unter Zusatz von etwas Alkalilauge um. Die Ausbeute beträgt etwa 12% des angewendeten Terpentinöls.

Vorgang.

Die Darstellung ist besonders in der kalten Jahreszeit vorzunehmen, da bei hoher Sommertemperatur statt Krystallbildung Verharzung eintritt. Der Zusatz von Alkalilösung beim Umkrystallisiren hat den Zweck, noch vorhandene Salpetersäure zu binden.

Prüfung.

Das Terpinhydrat bilde grosse farblose und geruchlose Krystalle, welche schwach aromatisch schmecken. Es löst sich in 32 Theilen siedenden Wassers, aber erst in 250 Theilen Wasser von 15°, in 10 Theilen Alkohol, 100 Theilen Aether, 200 Theilen Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, sehr wenig in Terpentinöl. Es schmilzt zwischen 116° und 117° und verwandelt sich dabei unter Abgabe von Wasser in Terpin $C_{10}H_{18}(OH)_2$. Letztere Verbindung schmilzt bei 102—103° und siedet bei 258° unzersetzt. Terpinhydrat muss in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

Erhitze auf einem Platinblech 0,5 g Terpinhydrat; dasselbe muss ohne Rückstand verbrennen.

Löse 0,5 g Terpinhydrat in 20 ccm heissem Wasser; die klare Flüssigkeit muss gegen Lackmus neutral reagiren.

Terpinhydrat findet medicinische Anwendung in Dosen von 0,2—0,4 g als Expectorans.

Tetraoxydiphenylmethan, $C_{13}H_{12}O_4 = 231,45$.

$$\begin{array}{c} C_6H_3(OH)_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C_6H_3(OH)_2 \end{array}$$

Synonyma: Methylendiresorcin.

Litteratur: Caro, Berichte 1892, **25**, 947.

Ausgangsmaterialien: Resorcin; Formaldehydlösung.

Darstellung.

Man übergiesst in einem Becherglase 150 g fein zerriebenes Resorcin mit 50 g 40%iger Formaldehydlösung, fügt eine Mischung von 150 ccm concentrirter Salzsäure mit 850 ccm Wasser hinzu und lässt 3 Stunden lang stehen. Das ausgeschiedene weisse Pulver wird abgesaugt, gut mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Vorgang.

$$HCOH + 2 C_6H_4(OH)_2 = C_6H_3(OH)_2\text{-}CH_2\text{-}C_6H_3(OH)_2 + H_2O.$$

Prüfung.

Tetraoxydiphenylmethan bilde weisse mikroskopische Kryställchen, die, ohne vorher zu schmelzen, sich bei 250° zersetzen. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und in Alkalien; die alkalische Lösung röthet sich an der Luft.

β-Dioxydinaphtylmethan, $C_{21}H_{16}O_2 = 299,3$.

$$CH_2(C_{10}H_6OH)_2.$$

Litteratur: Hosaeus, Berichte 1892, **25**, 3214; Abel, Berichte 1892, **25**, 3478.

Ausgangsmaterialien: β-Naphtol; 40%ige Formaldehydlösung.

Darstellung.

16 g β-Naphtol werden in 400 ccm 50%iger Essigsäure unter Erwärmen gelöst und zu der warmen Lösung 4,5 g einer 40%igen Formaldehydlösung und 10 ccm rauchende Salzsäure zugegeben. Nach wenigen Minuten ist die Mischung zu einem Brei sehr ver-

filzter farbloser Nadeln erstarrt; man saugt ab und krystallisirt das Rohprodukt aus Benzol oder Alkohol um.

Vorgang.

$$2C_{10}H_7OH + CH_2O = CH_2(C_{10}H_6OH)_2 + H_2O.$$

Prüfung.

β-Dioxydinaphtylmethan bilde lange seidenglänzende Nadeln, die bei 180° unter Rothfärbung zusammensintern und bei 188 bis 189° unter Zersetzung schmelzen. Es ist fast unlöslich in Wasser, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in absolutem Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Aether und Chloroform; auch von Benzol und von Toluol wird es in der Wärme leicht aufgenommen und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. Es ist leicht löslich in Alkalien und lässt sich durch Säuren, schon durch Kohlensäure wieder ausfällen.

Koche 2 g β-Dioxydinaphtylmethan mit 15 ccm Essigsäureanhydrid ungefähr 8 Stunden lang. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Brei weisser Krystalle, die nach dem Auswaschen mit Wasser und Natronlauge aus Eisessig umkrystallisirt werden. Man erhält so feine glänzende Nadeln des Essigesters des β-Dioxydinaphtylmethans, die bei 214° schmelzen.

III. Aether.

Methyläther, $C_2H_6O = 45,1$.

$CH_3.O.CH_3$.

Synonyma: Methyloxyd (Methanoxymethan).

Litteratur: Dumas u. Peligot, Liebig's Ann. 1835, **15**, 12; Kane, Liebig's Ann. 1836, **19**, 166; Ebelmen, Liebig's Ann. 1846, **57**, 328; Regnault, Jahresb. **1863**, 70; Erlenmeyer u. Kriechbaumer, Berichte 1874, **7**, 699; Friedel, Bulletin 1875, **24**, 160, 241; Tellier, Jahresb. **1877**, 1157.

Darstellung.

500 ccm Methylalkohol werden mit 335 ccm concentrirter Schwefelsäure am Rückflusskühler in einer Retorte oder Kochflasche mit eingesenktem Thermometer auf 140° erhitzt und das entweichende Gas in 600 ccm concentrirter Schwefelsäure unter Kühlung mit Eiswasser aufgefangen. Diese Lösung von Methyläther in Schwefelsäure kann aufbewahrt werden. Zur Darstellung des reinen Gases lässt man diese Lösung durch einen Hahntrichter in einen mit 1 l Wasser beschickten, in Eiswasser gekühlten Kolben eintropfen. Das unter Zischen entweichende Gas wird zum Trocknen durch ein Rohr mit gebranntem Marmor geleitet und dann in einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Aether condensirt.

Vorgang.

$$CH_3OH + HO.SO_3H = CH_3O.SO_3H + H_2O.$$
$$CH_3O.SO_3H + CH_3OH = CH_3.O.CH_3 + H_2SO_4.$$

Die Aether der Fettreihe verhalten sich gegen starke Mineralsäuren wie schwache Basen. So bildet der Methyläther mit überschüssiger Schwefelsäure ein unbeständiges Salz, das schon durch Wasser sofort zersetzt wird.

Prüfung.

Der Methyläther siedet bei $-23,65^{0}$ und hat das spec. Gew. 1,617 (Luft = 1); 1 Vol. Wasser löst bei 18^{0} 37 Vol. des Gases auf. Leite in verflüssigten Methyläther Chlorwasserstoffgas ein: es bildet sich das bei $+2^{0}$ siedende Hydrochlorat[1] der Zusammensetzung C_2H_7OCl, welchem die Constitution

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > O < \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}$$

zukommen dürfte.

Absoluter Aether, $C_4H_{10}O = 73,8$.

$CH_3.CH_2.O.CH_2.CH_3$.

Synonyma: Aether, Schwefeläther, Aethyloxyd (Aethanoxyäthan).

Litteratur: Lieben, Liebig's Ann. Suppl.-Band 1870, **7**, 218; Squibb, Jahresber. **1885**, 1162; Poleck u. Thümmel, Berichte 1889, **22**, 2863.

Ausgangsmaterial: Guter käuflicher Aether. — Will man ein mit Sicherheit ganz reines Material erhalten, so nehme man die nachstehend angegebenen Operationen mit käuflichem absoluten Aether vor.

Darstellung.

In einer starkwandigen Flasche schüttelt man 3 l käuflichen Aether mit 500 ccm Wasser, trennt den Aether mit Hülfe des Scheidetrichters, schüttelt mit Chlorcalcium und giesst ihn in eine Flasche von Schwarzblech, welche mit Stücken gebrannten Marmors angefüllt ist. Nach dreitägigem Stehen bringt man den trockenen Aether in einen Kolben, giebt 30 g Natrium in sehr feinen Scheiben oder noch besser in Form von Draht oder Band hinzu, deckt lose mit einem Uhrglas zu und lässt über Nacht stehen. Dann setzt man ein mit Glasperlen gefülltes Rohr auf und destillirt langsam aus dem Wasserbade ab. Die Dämpfe verdichtet man in einem mit Kugeln versehenen Kühlrohr und fängt das Destillat in einem lose mit Watte verschlossenen Gefäss auf.

Vorgang.

Die Hauptmenge des dem Aether beigemengten Alkohols wird durch Waschen mit Wasser entfernt, das Wasser durch Chlorcalcium und Aetzkalk, die letzten Reste von Alkohol und Aldehyd durch das metallische Natrium.

---

[1] Friedel, Bulletin 1875, **24**, 160, 241.

Prüfung.

Aether bilde eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche bei 34,9° siedet und bei 15° das spec. Gew. 0,7201 besitzt.

Prüfung auf Wasser, Alkohol, Aldehyd, Vinylalkohol.

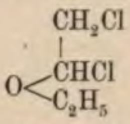
Schüttle 10 ccm Aether mit dem gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff. Es darf keine Trübung eintreten.

Schüttle 10 ccm Aether mit ein wenig feingepulvertem Rosanilinacetat oder Methylviolett. Es darf keine Rothfärbung eintreten.

Uebergiesse ein Stückchen Aetzkali mit 10 ccm Aether. Sind Verunreinigungen zugegen, so färbt sich der Aether und das Aetzkali gelb.

Aeltere Präparate von Aether prüfe man auch auf Vinylalkohol mit einer Mischung von 9 ccm kaltgesättigter Kaliumdicarbonatlösung und 2 ccm kaltgesättigter Quecksilberchloridlösung. Schüttle 50 ccm des zu prüfenden Aethers mit 10 ccm dieser klaren Quecksilberoxychloridlösung 10—20 Minuten durch und lasse absitzen. Enthält der Aether Vinylalkohol, so trübt sich die wässerige Flüssigkeit und scheidet allmählich einen weissen, amorphen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_2H_3Hg_3O_2Cl_2$ ab.

Dichloräther, $C_4H_8Cl_2O = 142,6$.



Synonyma: 1-2-Dichloräther (1-2-Dichloräthanoxyäthan).

Litteratur: Lieben, Liebig's Ann. 1868, **146**, 181—185.

Ausgangsmaterial: Absolut trockener Aether (über Natrium rectificirt).

Requisiten: Ein Chlorentwickelungsapparat.

Der Dichloräther ist nach den in der Litteratur vorhandenen Angaben schwer von constantem Siedepunkt zu erhalten; vermuthlich wird es sich empfehlen, die Destillationen unter vermindertem Druck auszuführen.

Darstellung.

In einen geräumigen Kolben von ca. 3 l Inhalt bringt man 1 kg absoluten Aether, kühlt gut durch Einstellen in Eis ab und verschliesst mit einem doppelt durchbohrten Stopfen. Die eine Durchbohrung enthält ein in eine Kugel mit feinen Oeffnungen (S. 23) endigendes Rohr, durch welches man einen mit Schwefelsäure sorgfältig getrockneten Chlorstrom in den Aether einleitet; die

andere Durchbohrung trägt einen Vorstoss mit schräg ansteigendem Kühler, an dessen oberes Ende sich eine mit etwas Natronlauge beschickte Waschflasche anschliesst. Solange die Temperatur sich auf ungefähr 0° hält, wird das in nicht zu raschem Strome eintretende Chlor absorbirt. Nach einigen Stunden lässt man die Temperatur etwas steigen und kühlt nur ab, falls durch die energischere Einwirkung zu starke Erwärmung des Kolbeninhaltes eintreten sollte. Nach 10 Stunden unterbricht man das Einleiten des Chlors und destillirt den unangegriffenen Aether aus dem Wasserbade ab. Im Kolben hinterbleibt eine bräunlich gefärbte Flüssigkeit, die man vor Feuchtigkeit gut geschützt aufbewahrt. Den farblosen abdestillirten Aether behandelt man abermals mit Chlor, destillirt nach einiger Zeit wieder und wiederholt diese Behandlung, bis bei der Destillation im Wasserbade nichts mehr übergeht.

Die vereinten Rückstände der successiven Destillationen im Wasserbade stellen eine dunkle, rauchende Flüssigkeit dar; man destillirt sie aus einer Retorte mit eingesenktem Thermometer über etwas Platinblech, bis das in die Dämpfe eintauchende Thermometer 136° zeigt. Der dunkle Rückstand, der zum grössten Theil aus Dichloräther besteht, wird in einer gut schliessenden Flasche aufbewahrt, das farblose Destillat dagegen, aus einem Gemenge von Aether und Dichloräther bestehend, wird abermals der Behandlung mit Chlor unterworfen. Nach mehrstündiger Einwirkung destillirt man, wie oben angegeben, aus dem Oelbade bis 136°, giebt den dunklen Rückstand zu dem Hauptrückstand und behandelt das Destillat abermals mit Chlor. Die Menge des Destillats ist schon jetzt so gering, dass es sich nicht lohnt, die abwechselnde Chloreinwirkung und Destillation zu wiederholen, das Chlor streicht bald unverändert durch den Aether und füllt den ganzen Apparat mit grünlicher Atmosphäre. Die vereinigten braunschwarzen Destillationsrückstände unterwirft man der fractionirten Destillation. Die von 140—147° übergehenden Theile stellen fast reinen, farblosen Dichloräther dar, man erhält jedoch selbst bei mehrmaliger Destillation kein ganz constant siedendes Präparat.

Vorgang.

$$C_4H_{10}O + 4\,Cl = C_4H_8Cl_2O + 2\,HCl.$$

Prüfung.

Dichloräther bilde eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit, die von 140—145° siede und bei 23° das spec. Gew. 1,174 zeige. Er besitzt einen scharfen, an Salzsäure erinnernden Geruch und brennt mit grüngesäumter Flamme. Wasser zersetzt den Dichloräther sehr leicht, bei der Darstellung muss man also sorgfältig für vollkommenen Abschluss der Feuchtigkeit sorgen.

D. Gruppe der Aldehyde und Ketone.

I. Einfache Aldehyde.

Formaldehyd, $CH_2O = 29{,}9$.

$$H\text{-}C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix}.$$

Synonyma: Ameisensäurealdehyd (Methanal).

Litteratur: Hofmann, Liebig's Ann. 1868, **145**, 357; Berichte 1869, **2**, 156; Baeyer, Berichte 1873, **6**, 220; Hofmann, Berichte 1878, **11**, 1685; Tollens, Berichte 1882, **15**, 1629, 1635, 1828; 1883, **16**, 917; 1884, **17**, 653; 1886, **19**, 2133; 1888, **21**, 3503; Liebig's Ann. 1888, **243**, 335; Legler, Berichte 1883, **16**, 1333; Löw, Journ. prakt. Chem. 1886, [2] **33**, 321; Berichte 1887, **20**, 144; Wohl, Berichte 1886, **19**, 1841; Lösekann, Berichte 1889, **22**, 1565; Eschweiler, Berichte 1889, **22**, 1929; Kraut, Liebig's Ann. 1890, **258**, 97; Kekulé, Berichte 1892, **25**, 2435; Trillat, Compt. rend. 1893, **116**, 891.

Ausgangsmaterial: ad I Methylalkohol.
ad II Trioxymethylen.

Requisiten: ad I ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glase, eine Kupferspirale, ein grösseres, biegsames Blatt aus Glimmer.
ad II flüssige Kohlensäure.

I. Darstellung wässerigen Formaldehyds.

In einen Rundkolben von ca. ½ l Inhalt bringt man 200 ccm reinen Methylalkohol, erwärmt denselben im Wasserbade auf ca. 40° und saugt mit der Wasserstrahlpumpe einen möglichst raschen und kräftigen Luftstrom durch. Derselbe passirt zunächst eine mit concentrirter Schwefelsäure beschickte Waschflasche, gelangt dann durch ein knieförmig gebogenes Rohr in den Kolben unter das Niveau des Methylalkohols und von hier aus, mit den Alkoholdämpfen beladen, in eine etwa 30 cm lange, schwach ansteigende Röhre aus schwer

schmelzbarem Glase, in welcher sich an der der Luftzuführung zugewendeten Seite (im ersten Drittel) eine etwa 5 cm lange, in ein sehr dünnes abgespaltenes Glimmerblättchen eingehüllte Rolle von grobem Kupferdrahtnetz befindet. Zum Einleiten der Reaction erwärmt man die Kupferdrahtnetzrolle kurze Zeit mit kleiner Flamme. Beim Herankommen des mit Methylalkohol beladenen Luftstromes geräth die Spirale in schwaches Glühen, das ohne äussere Erwärmung fortdauert. Die Oxydationsproducte werden durch den Luftstrom fortgeführt und sammeln sich in einer etwa 300 ccm fassenden, durch Eis gekühlten Vorlage (Kochflasche) als farblose Flüssigkeit an; sie besteht aus einer Lösung von Formaldehyd in verdünntem Methylalkohol. Die Verbindung der Vorlage mit der die Kupferdrahtnetzrolle enthaltenden Glasröhre ist durch ein kleines U-Rohr hergestellt, in welches die Glasröhre, knieförmig gebogen und in ein dünnes Röhrchen auslaufend, einmündet. An die das Destillat aufnehmende Vorlage schliessen sich andererseits noch zwei Waschflaschen an, deren eine bis zur Hälfte etwa mit Wasser angefüllt, deren andere mit der Luftpumpe verbunden ist und eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak enthält.

Sobald der Apparat einmal in Gang gesetzt ist, arbeitet er lange Zeit selbständig fort, wenn man nur durch einen Hahntrichter immer neue Mengen von Methylalkohol nachträgt. Die Menge des sich in den Vorlagen ansammelnden Rohformaldehyds beträgt etwa $^3/_4$ vom angewendeten Methylalkohol.

II. **Darstellung** von wasserfreiem Formaldehyd.

100 g sorgfältig getrocknetes Trioxymethylen (s. S. 151) werden in einem Kölbchen erhitzt und das entwickelte Gas durch ein U-Rohr geleitet, welches in eine Mischung von fester Kohlensäure und Aether eingebettet ist.

Vorgang.

ad I: $CH_3.OH + O = H.COH + H_2O$.

Die beste Ausbeute, d. h. die an Formaldehyd reichsten Produkte erhält man, wenn der Luftstrom so durch den Apparat geleitet wird, dass die Kupferspirale nur in dunkelste, bei Tage nicht sichtbare Rothgluth geräth; erhitzt man stärker, so ist die Ausbeute an Formaldehyd in Folge vollständiger Verbrennung eines Theiles des Methylalkohols zu Kohlensäure eine sehr geringe. Auch muss die Temperatur des den Methylalkohol umgebenden Wassers auf etwa 40° bleiben; sinkt sie darunter, so beladet sich der Luftstrom nicht reichlich genug mit Alkoholdämpfen, und es können dann leicht Explosionen eintreten.

Das Einhüllen der Kupferspirale in ein feines Glimmerblättchen hat den Zweck, das glühende Kupfer nicht dauernd in Berührung mit dem Glase zu lassen. Bei Unterlassung dieser Vorsichtsmaassregel springt das Glasrohr an diesen einem starken Temperatur-

wechsel ausgesetzten Stellen leicht, besonders beim Abkühlen und Anwärmen.

Der Inhalt der ersten Vorlage enthält etwa 40 % Aldehyd, aber auch der Inhalt der beiden anderen Waschflaschen wirkt stark reduzirend und besitzt noch einen ausserordentlich heftig stechenden Geruch.

$$\text{ad II: } (CH_2O)_3 = 3\,CH_2O.$$

Nur durch starke Abkühlung lässt sich der wasserfreie Aldehyd condensiren und vor Polymerisation bewahren.

Prüfung.

Wasserfreier Formaldehyd bildet eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei -21^0 siedet, und zwar zeigt das Thermometer in der Flüssigkeit $-20{,}5^0$, während es, im Dampf befindlich, auf $-21{,}5^0$ steht. Bei -80^0 hat der wasserfreie Formaldehyd das spec. Gew. 0,9172, bei -20^0 das spec. Gew. 0,8153. Bei starker Kälte ist er relativ lange haltbar, bereits bei -20^0 aber verwandelt er sich in eine feste, weisse Masse. Erwärmt man den Aldehyd in geschlossener Röhre auf gewöhnliche Temperatur, so tritt starke Erhitzung ein, es macht sich ein knatterndes Geräusch bemerkbar, und die gebildete feste Modification wird unter explosionsartigem Aufspritzen emporgeschleudert. Diese feste Modification ist in Wasser unlöslich.

Qualitative Prüfungen auf Formaldehyd:

1) Beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung scheidet sich metallisches Silber in Form eines Spiegels ab.

2) Man bringt 1 ccm Formaldehydlösung in 10 ccm Wasser, giebt 0,5 ccm Dimethylanilin zu und schüttelt nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure kräftig durch. Man macht mit Natronlauge alkalisch und kocht in einer Porcellanschale, bis der Geruch nach Dimethylanilin vollständig verschwunden ist:

$$CH_2O + \begin{matrix} C_6H_5.N(CH_3)_2 \\ C_6H_5.N(CH_3)_2 \end{matrix} = CH_2 \begin{matrix} \diagup C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

Man filtrirt durch ein kleines Filter das gebildete Tetramethyldiamidodiphenylmethan ab, wäscht aus und breitet das Filter in einer kleinen Porcellanschale aus, befeuchtet es mit Essigsäure und bringt etwas feingepulvertes Bleisuperoxyd hinzu. Es entsteht eine blaue Farbe (Hydrol).

3) Man mischt in einer Probirröhre 20 ccm der auf Formaldehyd zu prüfenden Flüssigkeit mit 20 ccm einer wässerigen Anilinlösung (3 g Anilin in 1 l Wasser) und neutralisirt. Es bildet sich, je nach der Menge des vorhandenen Aldehyds, eine weisse Fällung oder schwache, erst nach mehreren Tagen eintretende Trübung von Anhydroformaldehydanilin.

Quantitative Bestimmung wässeriger Formaldehydlösungen:

1) Man schüttelt den zu prüfenden wässerigen Formaldehyd mit kohlensaurem Kalk, pipettirt von der überstehenden klaren Flüssigkeit 5 ccm ab, giebt 50 ccm Normal-Ammoniaklösung hinzu, lässt einen Tag lang im verschlossenen Kolben bei Zimmertemperatur stehen und titrirt das überschüssige Ammoniak mit Normal-Salzsäure und Lackmus als Indicator zurück. Dabei würde gemäss der Gleichung:

$$6\,CH_2O + 4\,NH_3 = \underset{\text{Hexamethylenamin}}{C_6H_{12}N_4} + 6\,H_2O$$

die angewandte Ammoniakmenge zur Bindung von 2,4 g Formaldehyd genügen, was einem 48 %igen Aldehyd entspräche. Für jeden Cubikcentimeter Salzsäure, den man zum Zurücktitriren braucht, sind 0,048 g Formaldehyd in Abzug zu bringen, so dass der Gehalt der Lösung, wenn *n* ccm Normalsalzsäure verbraucht worden sind, $48 - n . 0,96$ % beträgt.

Verwendet man dagegen als Indicator Methylorange, so tritt der vollständige Farbenumschlag erst ein, nachdem nicht nur das freie Ammoniak, sondern auch das schwachbasische Hexamethylenamin in sein Hydrochlorat umgewandelt worden ist (Lösekann). Der Gehalt der Lösung beträgt dann bei Anwendung obiger Mengen und bei Verbrauch von *n* ccm Salzsäure $64 - n . 1,28$ %.

2) In eine wässerige Lösung von 3 g Anilin in 1 l destillirten Wassers lässt man tropfenweise und unter gutem Umschütteln 2 ccm des zu prüfenden Aldehyds fallen. Es bildet sich eine weisse Trübung, die sich nach mehrfachem Umschütteln absetzt. Nach 48stündigem Stehen filtrirt man durch ein gewogenes Filter — im Filtrat muss überschüssiges Anilin nachweisbar sein — und trocknet bei 40° bis zur Gewichtsconstanz. Die entsprechende Menge Formaldehyd ist durch die Gleichung gegeben:

$$C_6H_5.NH_2 + CH_2O = \underset{\text{Anhydroformaldehydanilin}}{C_6H_5.N{:}CH_2} + H_2O.$$

Wasserfreier Acetaldehyd, $C_2H_4O = 31,9.$

$$CH_3.C\langle^{O}_{H}.$$

Synonyma: Essigsäurealdehyd (Aethanal).

Litteratur: Döbereiner, Gmelin's Handbuch **4**, 556, 585, 611; Liebig's Ann. 1835, **14**, 133; Weidenbusch, Liebig's Ann. 1848, **66**, 152; Ritter, Liebig's Ann. 1856, **97**, 369; Staedeler, Journ. prakt. Chem. 1859, **76**, 54; G. Schmidt, Berichte 1881, **14**, 1848.

Ausgangsmaterial: Paraldehyd.

Requisiten: Eis; Kältemischung.

Darstellung.

200 ccm Paraldehyd werden mit 3 Tropfen concentrirter Schwefelsäure im lauen Wasserbade erwärmt. Das Destillat wird in einem mit 0° kaltem Wasser gespeisten Kühler, am besten einem senkrecht stehenden Kugelkühler, condensirt und in einer durch Kältemischung abgekühlten Vorlage aufgefangen. Die Ausbeute beträgt 180—190 g. In dem Kolben hinterbleiben nur einige Tropfen dickflüssigen braunen Aldehydharzes.

Vorgang.

$$(C_2H_4O)_3 = 3C_2H_4O.$$

Prüfung.

Wasserfreier Acetaldehyd bilde eine farblose, erstickend riechende Flüssigkeit, welche bei 20,8° siede und bei 0° das spec. Gew. 0,807 zeige. Er ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und in Aether und wird aus der wässerigen Lösung durch Chlorcalcium abgeschieden.

Qualitative Prüfung auf Acetaldehyd:

Bringe 20 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit in ein Reagirrohr, gieb etwas Silberlösung und einen Tropfen Ammoniak zu und erwärme gelinde: es scheidet sich metallisches Silber als glänzende, spiegelnde Fläche an den Wänden des Reagirrohrs ab.

Koche 20 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit mit einigen Tropfen Natronlauge: es tritt ein stechender Geruch auf, die Flüssigkeit färbt sich gelb und scheidet an der Oberfläche ein gelbbraunes, fadenziehendes Harz ab, welches nach längerem Kochen zusammenbackt und nach dem Erkalten hart und pulverisirbar wird (Aldehydharz).

Leite in eine wässerige Fuchsinlösung so lange Schwefligsäureanhydrid ein, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelblich gefärbt ist, und gieb einen Tropfen Aldehydlösung zu: es entsteht eine intensive violettrothe Färbung (G. Schmidt).

Quantitative Bestimmung wässeriger Aldehydlösungen:

Löse 3,2 g des zu prüfenden Aldehyds in einem Becherglas in 20 ccm Alkohol und lasse aus einer Bürette eine auf 100 ccm aufgefüllte alkoholische Lösung von 10,8 g Phenylhydrazin einlaufen, bis der Geruch nach Aldehyd verschwindet und ein Tropfen der Flüssigkeit, auf einem Uhrglase mit einem Tropfen Fehling'scher Lösung zusammengebracht, einen Niederschlag von Kupferhydroxydul zeigt. Die verbrauchten Cubikcentimeter Phenylhydrazinlösung geben direkt den Procentgehalt an Acetaldehyd an. Wenn kein ganz reines Phenylhydrazin zur Verfügung steht, ist der Gehalt der Lösung mittelst frisch bereiteten, wasserfreien Acetaldehyds zu controlliren.

Monochloracetaldehyd, $C_2H_3ClO = 78,3$.

$CH_2Cl\text{-}CHO$.

Synonyma: Chloressigsäurealdehyd (1-Chlor-2-äthanal).

Litteratur: Jacobsen: Berichte 1871, **4**, 216; Glinsky, Zeitschr. f. Chem. **1867**, 678; Natterer, Monatshefte 1882, **3**, 446.

Ausgangsmaterialien: Polymerisirter Chloracetaldehyd (S. 155).

Darstellung.

50 g fester polymerisirter Chloracetaldehyd werden in einem Kolben mit hohem Siedeaufsatz und vorgelegtem Kühler auf freier Flamme destillirt. Der Siedeaufsatz ist mit Bimssteinstückchen gefüllt, welche vorher mit concentrirter Kupfervitriollösung getränkt, getrocknet und in einer Schale auf dem Gasofen bis zum Verschwinden der blauen Färbung erhitzt worden sind. Es destillirt wasserfreier Chloracetaldehyd über.

Vorgang.

Das Ueberleiten über geglühten Kupfervitriol hat den Zweck, die Salzsäure, welche eine Polymerisation bewirken würde, zu entfernen.

Prüfung.

Wasserfreier Chloracetaldehyd bilde eine leicht bewegliche, wasserhelle, äusserst scharf riechende Flüssigkeit, die bei 85—85,5° (corr.) siede. Mit Wasser verbindet er sich unter starker Erwärmung.

Monochloraldehyd polymerisirt sich leicht; frisch destillirter Aldehyd verwandelt sich meist schon einige Stunden nach der Destillation in eine feste, amorphe weisse Modification, wahrscheinlich durch Auftreten einer Spur von Chlorwasserstoff. Bei der Destillation zerfällt diese Modification wieder unter Rückbildung des flüssigen Chloracetaldehyds.

Bromacetaldehyd, $C_2H_3BrO = 122,7$.

$CH_2Br\text{-}CHO$.

Synonyma: Bromaldehyd; Bromessigsäurealdehyd (1-Brom-2-äthanal).

Litteratur: Fischer u. Landsteiner, Berichte 1892, **25**, 2551.

Ausgangsmaterialien: Monobromacetal (S. 159); wasserfreie Oxalsäure (siehe diese).

Requisiten: Ein Oelbad.

Darstellung wasserhaltigen Bromaldehyds.

Man mischt in einem mit Kühler verbundenen Kolben 100 g Monobromacetal mit 50 g wasserfreier Oxalsäure und erwärmt im Oelbade. Bei 135° beginnt die Reaction, die Oxalsäure löst sich, und der Bromaldehyd beginnt zu destilliren. Man steigert allmählich die Temperatur auf 150°, bis die Destillation beendet ist, was nach ungefähr 4—5 Stunden der Fall ist. Das Destillat wird fractionirt und die von 80—105° übergehende Flüssigkeit besonders aufgefangen. Ihre Menge beträgt ca. 35 g.

Vorgang.

$$C_2H_3Br.(OC_2H_5)_2 + (COOH)_2 = C_2H_3BrO + (COOC_2H_5)_2 + H_2O.$$

Prüfung.

Völlig rein ist der Bromaldehyd noch nicht dargestellt worden. Die von 80—105° übergehende Fraction enthält den Bromaldehyd neben viel Wasser und geringen Mengen complicirterer Bromverbindungen; es ist eine farblose, dickliche Flüssigkeit von heftigem, stark zu Thränen reizendem Geruch. Sie löst sich in Wasser unter Zurücklassung einer kleinen Menge eines Oeles und reducirt die Fehling-sche Lösung sehr stark. Die wässerige Lösung wird auf Zusatz von Phenylhydrazin bald getrübt und scheidet nach kurzer Zeit einen gelben, dicken, flockigen Niederschlag ab, dessen Zusammensetzung noch nicht ermittelt wurde.

Glycolaldehyd, $C_2H_5O_2 = 60,9$.

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CHO \end{array}.$$

Synonyma: Oxyessigsäurealdehyd (Aethanolal).

Litteratur: Fischer u. Landsteiner, Berichte 1892, **25**, 2549; Markwald u. Ellinger, Berichte 1892, **25**, 2984.

Ausgangsmaterialien: ad I Roher Bromaldehyd (die von 80—105° siedende Fraction, S. 128); Baryumhydroxyd.
ad II Glycolacetal (S. 154).

Glycolaldehyd ist bisher nur in wässeriger Lösung dargestellt worden. Das unter II beschriebene Verfahren von Marckwald und Ellinger gestattet die Darstellung reiner und verhältnissmässig concentrirter Lösungen von Glycolaldehyd.

I. Darstellung aus Bromaldehyd.

Man löst 20 g Bromaldehyd in Wasser, filtrirt die Lösung vom ausgeschiedenen Oel ab und giebt sie zu einer auf 0° abgekühlten Lösung, die 26 g krystallisirtes Baryumhydroxyd in 500 ccm Wasser theils suspendirt, theils gelöst enthält. Die Flüssigkeit bleibt dabei farblos und der Geruch des Bromaldehyds verschwindet fast vollständig. Zur Entfernung des Baryts wird die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und dann mit Bleicarbonat neutralisirt; dadurch wird die überschüssige Schwefelsäure und der grösste Theil des Bromwasserstoffs entfernt und das Filtrat ist eine verdünnte Lösung von Glycolaldehyd, die durch Eindampfen unter gewöhnlichem Druck concentrirt werden kann — es geht dabei Glycolaldehyd nur in sehr geringer Menge fort —, sich bei fortschreitender Concentration jedoch unter Gelbfärbung zersetzt. Will man dies verhindern, so dampft man die Lösung im Vacuum ein, wobei aber ebenfalls eine kleine Menge des Glycolaldehyds abdestillirt.

II. Darstellung aus Glycolacetal.

Man kocht in einem mit absteigendem Kühler verbundenen Kolben 20 g Glycolacetal mit 25 ccm Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure. Die beiden Flüssigkeitsschichten vermischen sich nach kurzem Kochen, es destillirt etwas Alkohol ab und man erkennt das Ende der Verseifung daran, dass in einer Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von viel Wasser eine Abscheidung von Oeltröpfchen nicht mehr stattfindet. Man destillirt nun den Alkohol vollständig ab, neutralisirt die vollständige Lösung mit Baryumcarbonat und destillirt die filtrirte Lösung.

Vorgang.

ad I: $CH_2.Br.COH + H_2O = CH_2.OH\text{-}COH + HBr$.

Die auf diese Weise dargestellte Glycolaldehydlösung enthält neben etwas Bromblei noch die Verunreinigungen des Bromaldehyds, über dessen Reindarstellung in der Literatur keine Angaben vorliegen.

ad II: $CH_2.OH\text{-}CH(OC_2H_5)_2 + 2H_2O = CH_2.OH\text{-}COH + 2C_2H_5OH$.

Prüfung.

Wässerige Glycolaldehydlösung reducirt die Fehling'sche Lösung schon in der Kälte und färbt sich beim Erwärmen mit Alkalien gerade wie eine Zuckerlösung gelb. Aether entzieht der wässerigen Lösung keine Spur des Aldehyds. Bei längerem Erwärmen der wässerigen Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin auf 40° erhält man reichliche Mengen bräunlich gefärbter Blättchen von Glyoxalphenylosazon, welches mit wenig kaltem Alkohol gewaschen aus Alkohol in feinen Blättchen vom Schmelzpunkt 169—170° krystallisirt.

In reinen und concentrirten wässerigen Lösungen ist der Glycolaldehyd mit Wasserdämpfen bedeutend leichter flüchtig als in verdünnten Lösungen.

Akroleïn, $C_3H_4O = 56,9$.

CH_2=CH-CHO.

Synonyma: Akrylaldehyd (1-Propen-3-al).

Litteratur: Redtenbacher, Liebig's Ann. 1843, **47**, 113; Cahours u. Hofmann, Liebig's Ann. 1857, **102**, 291; Linnemann, Liebig's Ann. 1863, **125**, 310; Carstanjen, Berichte 1872, **5**, 810; Romburgh, Bulletin 1881, **36**, 550; E. Fischer, Anleitung zur Darstellung organ. Präparate, 3. Aufl., S. 39.

Ausgangsmaterialien: Glycerin, Kaliumdisulfat.

Darstellung.

200 g Glycerin, welches in einer Schale auf dem Volhard'schen Gasofen so lange zur Entfernung des Wassers abgedampft war, bis ein eingetauchtes Thermometer 170° zeigt, werden mit 400 g Kaliumbisulfat, welches in linsengrosse Stücke zerschlagen ist, in einer Flasche aus Schwarzblech von mindestens 4 l Inhalt zusammengebracht und am besten mehrere Tage vor dem Versuch in verschlossener Flasche aufbewahrt. Bei dem Versuch selbst wird die Flasche mit einem Kühler verbunden, an welchen sich luftdicht eine doppelt tubulirte Vorlage anschliesst. Von der Vorlage, welche sich in einer Kältemischung befindet, führt ein Abzugsrohr nach einem gut wirkenden Kamin. In Ermangelung eines gut wirkenden Abzuges kann man die die Schleimhäute heftig reizenden Dämpfe auch in die untere Luftöffnung eines Bunsenbrenners leiten. Der Inhalt der Flasche wird mit Hülfe eines Gasofens langsam erhitzt. Zuerst destillirt fast nur Wasser, später bräunt sich die Masse und bläht sich stark auf. Nun destillirt neben Wasser und schwefliger Säure eine beträchtliche Menge Akroleïn. Die Destillation dauert mehrere Stunden und wird erst unterbrochen, wenn keine erhebliche Menge von Flüssigkeit mehr übergeht.

Das Destillat besteht aus zwei Schichten, wovon die obere Akroleïn, die untere Wasser ist. Dasselbe enthält beträchtliche Quantitäten von Schwefeldioxyd. Zur Entfernung des letzteren setzt man zu dem Gemisch so lange gepulverte Bleiglätte, bis dieselbe auch beim kräftigen Umschütteln nicht mehr in weisses Bleisulfit verwandelt wird. Sobald dies geschehen, wird die ganze Masse auf dem Wasserbade abdestillirt, wobei man wiederum für gute Kühlung der Vorlage Sorge trägt. (Alle diese Operationen werden wegen der stark aggressiven Natur der entwickelten Dämpfe zweckmässig unter dem Abzuge ausgeführt.) Das so erhaltene Präparat wird

mit Chlorcalcium getrocknet und nochmals aus dem Wasserbade destillirt. Ausbeute ca. 35 g reines Akroleïn.

Vorgang.

1) $CH_2(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2(OH) = CH_2{=}C{=}CH(OH) + 2H_2O.$

2) $CH_2{=}C{=}CH(OH) + 2H_2O = CH_2{=}CH\text{-}CHO + 2H_2O.$

Da das Akroleïn sich sehr schnell polymerisirt, so muss, um Verluste zu vermeiden, rasch gearbeitet werden.

Prüfung.

Akroleïn bilde eine heftig riechende, die Augen zu Thränen reizende Flüssigkeit vom Siedepunkt 52,4°. Dasselbe ist löslich in 2—3 Theilen Wasser, oxydirt sich leicht an der Luft zu Akrylsäure und polymerisirt sich beim Aufbewahren.

Diese Umwandlung vollzieht sich im Laufe weniger Minuten, wenn man das Akroleïn mit etwas Alkali oder einer Lösung von Cyankalium versetzt.

Löse 1 g Akroleïn in 10 g Wasser und gieb dazu ammoniakalische Silbernitratlösung. Beim schwachen Erwärmen findet die Bildung eines Silberspiegels statt.

Propionaldehyd, $C_3H_6O = 57{,}9$.

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}COH.$

Synonyma: Propylaldehyd (Propanal).

Litteratur: Linnemann, Liebig's Ann. 1872, **161**, 64; Przybytek, Journ. russ. chem. Ges. 1876, **8**, 335; Friedrich, Liebig's Ann. 1880, **203**, 355; Krusemark, Liebig's Ann. 1884, **206**, 4; Lieben u. Zeisel, Monatshefte 1884, **4**, 14.

Ausgangsmaterial: Gährungspropylalkohol.

Darstellung.

200 g käuflicher Propylalkohol werden in einem Zweiliterkolben im Wasserbade bis nahe zum Sieden erhitzt. Dann löst man 164 g Kaliumdichromat unter Zusatz von 110 ccm concentrirter Schwefelsäure in Wasser, füllt die Lösung zu 1 l auf und lässt sie durch einen Tropftrichter allmählich zu dem Alkohol zufliessen.

Die einfallenden Tropfen reagiren sehr schnell und unter dem Alkohol sammelt sich nach und nach eine wässerige grüne Schicht an, die an Volum zunimmt, während die obere Schicht durch Abdestilliren von Aldehyd und unverändertem Alkohol fortwährend abnimmt. Bei richtiger Leitung der Operation soll die obere Schicht

eben abdestillirt sein, wenn der letzte Rest der Kaliumdichromatlösung eingetropft ist.

Die Aldehyddämpfe condensirt man in einer mit Eiswasser umgebenen Kühlschlange und fängt das Destillat in einer Vorlage auf. Schliesslich wird im siedenden Wasserbade erhitzt, so lange noch etwas übergeht. Das gesammte Destillat wird mit Glasperlenaufsatz fractionirt, wobei der zwischen 45—60° übergehende flüchtigste Antheil im Wesentlichen aus Propionaldehyd besteht, welcher durch nochmaliges Fractioniren rein erhalten wird.

Die Rückstände bei der Fractionirung bestehen im Wesentlichen aus Propylalkohol (Siedepunkt 97,1°) und Wasser, neben etwas Propionsäureäthylester (Siedepunkt 122,4°). Der chromhaltige Rückstand der ursprünglichen Destillation enthält Propionsäure, welche beim Abdestilliren auf freier Flamme in das wässerige Destillat übergeht. Nachdem man diese Säure durch kohlensauren Kalk oder Baryt neutralisirt hat, gewinnt man durch erneute Destillation der vereinigten Rückstände einen wässerigen Propylalkohol, welcher durch fractionirte Destillation concentrirt und schliesslich durch Eintragen von Pottasche vollends vom Wasser getrennt werden kann.

Wenn man den zurückgewonnenen Propylalkohol immer wieder oxydirt oder von dem ursprünglich angewandten in Abzug bringt, stellt sich die Ausbeute an Propylaldehyd auf 50—60% (theoretisch 96,66%) vom Alkohol.

Vorgang.

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2(OH) + O = CH_3\text{-}CH_2\text{-}CHO + H_2O.$$

Die oben angegebene Menge Chromsäuremischung genügt nur die Hälfte des angewandten Propylalkohols zu Propylaldehyd zu oxydiren. Trotzdem wirkt immer ein Theil des Oxydationsmittels auf den bereits gebildeten Aldehyd weiter oxydirend ein unter Bildung von Propionsäure, die sich zum Theil im Entstehungszustande sofort mit Propylalkohol zu dem Ester verbindet.

Prüfung.

Propylaldehyd bilde eine erstickend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 48,8° (corrigirt) und sein spec. Gew. bei 17° betrage 0,804. Mische 1 ccm Propionaldehyd mit 5 ccm Wasser von Zimmertemperatur: es muss eine klare Lösung entstehen.

Löse 2 ccm Propylaldehyd in 10 ccm Ligroin und leite durch die in einer Kältemischung befindliche Lösung trockenes Ammoniakgas. Es entsteht ein flockiger Niederschlag von Propionaldehydammoniak $C_3H_6ONH_3$, welcher sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserabspaltung zersetzt.

Mische ½ ccm Propylaldehyd mit 1 ccm Phenylhydrazin und erwärme gelinde. Hierauf wasche mit stark verdünnter Essigsäure, filtrire durch ein nasses Filter und erhitze das zurückbleibende Oel mit 1 g Chlorzink im Oelbade auf 180°. Sofort macht sich der charakteristische Geruch des Scatols bemerkbar.

Crotonaldehyd, $C_4H_6O = 69{,}8$.

CH_3-CH=CH-CHO.

Synonyma: α-Crotonaldehyd (2-Buten-4-al).

Litteratur: Lieben, Liebig's Ann. Suppl.-Band 1861/62, **1**, 117; Bauer, Liebig's Ann. 1861, **117**, 141; Kekulé, Liebig's Ann. 1872, **162**, 92, 309; Newbury u. Osborne, Monatshefte 1892, **13**, 516; Lieben, Monatshefte 1892, **13**, 519; Newbury u. Osborne, Wiener Akademieberichte **1892**, 453; Lieben, daselbst **1892**, 456; Kaltwasser, Inaug.-Dissert., Halle a. S. 1893.

Ausgangsmaterialien: Wasserfreier Acetaldehyd (S. 126); wasserfreies Kaliumcarbonat.

Darstellung.

200 g Acetaldehyd werden bis auf 0° abgekühlt und vorsichtig in kleinen Portionen in 200 ccm Wasser von 0° eingetragen. Die Temperatur darf bei dieser Operation nicht über 5° steigen, sonst geht Aldehyd verloren und die Ausbeute an Crotonaldehyd wird verringert. Sobald die Mischung wieder auf 0° abgekühlt ist, setzt man ganz allmählich 10 g trockenes, gepulvertes Kaliumcarbonat zu, indem man dabei wieder Sorge trägt, dass nicht die geringste Erwärmung stattfindet. Ist das Kaliumcarbonat gelöst, so nimmt man den Kolben aus dem Eiswasser und lässt ihn lose zugedeckt 12 bis 18 Stunden in Wasser von Trinkwassertemperatur an einem kühlen Orte stehen. Eine Temperatur von etwa + 10° ist am vortheilhaftesten. Die Einwirkung ist beendet, wenn die Lösung etwas syrupartig geworden ist und eine schwach gelbliche Farbe angenommen hat. Jetzt giesst man die Lösung in einen Scheidetrichter von 1 l Inhalt und schüttelt längere Zeit mit dem gleichen Volumen Aether. Die wässerige Lösung wird von dem Aether getrennt und wieder mit dem halben Volumen Aether ausgezogen. Schliesslich wird die Lösung mit verdünnter Salzsäure genau neutralisirt und nochmals mit dem halben Volumen Aether extrahirt, um die letzten Reste des Aldols zu gewinnen. Die ätherischen Auszüge werden dann vereinigt und der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand besteht hauptsächlich aus Aldol, enthält aber beträchtliche Mengen von Aether, Aldehyd, Paraldehyd und Wasser. Die Menge des Rückstands beträgt etwa 90% des angewendeten Aldehyds.

Um Crotonaldehyd darzustellen, wird der Rückstand von der Aetherextraction durch Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzt. Die Operation muss aber sogleich unternommen werden, da das Aldol beim Stehen in polymere Modificationen (Paraldol) übergeht. Das Paraldol liefert nämlich beim Destilliren bedeutende Mengen von harzartigen Produkten, aber wenig Crotonaldehyd. Das Destilliren geschieht über freiem Feuer mit Hülfe eines kurzen, mit Glasperlen gefüllten Siedeaufsatzes. Das Thermometer darf eine Temperatur von nicht über 100° zeigen, sonst destillirt etwas unzersetztes Aldol über. In der Vorlage sammeln sich Crotonaldehyd

und Wasser, die sich in zwei Schichten trennen, während eine kleine Menge von Harz in dem Destillationskolben zurückbleibt. Dem Destillat setzt man bis zur Sättigung geschmolzenes Calciumchlorid zu, giesst das Ganze in einen Scheidetrichter und schüttelt kräftig durch, um Wasser und Aldol möglichst zu entfernen. Die wässerige Lösung wird dann von dem Crotonaldehyd getrennt und letzterer durch Kochen mit Chlorcalcium am Rückflusskühler entwässert. Zum Schluss reinigt man den Crotonaldehyd durch fractionirte Destillation aus einem Destillirkolben, dessen Hals mit Glasperlen angefüllt ist.

200 g Acetaldehyd liefern 48—50 g Crotonaldehyd. Dies entspricht 30% der Theorie.

Vorgang.

Unter der condensirenden Wirkung des Kalisalzes treten zwei Molecüle Acetaldehyd zu Aldol zusammen:

$$2\,CH_3\text{-}CHO = CH_3\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}CHO.$$

welches oberhalb 135° in Crotonaldehyd und Wasser zerfällt.

Prüfung.

Crotonaldehyd bilde eine bei 104—105° siedende farblose Flüssigkeit von anfangs obstartigem, dann aber höchst stechendem, akroleïnähnlichem Geruch. Beim Aufbewahren färbt er sich bald gelb. Crotonaldehyd ist ziemlich löslich in Wasser und flüchtig mit Wasserdämpfen; er reducirt Silberlösung und geht dabei, ebenso wie durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft, in Crotonsäure über. Crotonaldehyd löst sich in concentrirter Natriumdisulfitlösung unter Erwärmen auf, beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem Brei von Krystallen der Natriumdisulfitverbindung, die in Wasser ziemlich leicht löslich ist und auf Zusatz von Soda den Aldehyd nicht wieder abscheidet.

Löse 1 g Crotonaldehyd und 4,5 g Brenztraubensäure in 10 ccm absolutem Alkohol und füge hiezu eine Lösung von 2 g β-Naphtylamin in 20 ccm absolutem Alkohol. Nach kräftigem Kochen scheidet sich beim Erkalten die α-Allyl-β-Naphtocinchoninsäure[1] in braungelben Nadeln vom Schmelzpunkt 257—259° ab. Durch Destillation der Säure für sich wird eine Chinolinbase vom Schmelzpunkt 50° erhalten.

Tiglinaldehyd, $C_5H_8O = 84{,}8$.

$$CH_3\text{-}CH{=}C(CH_3).CHO.$$

Synonyma: Guajol; α-β-Dimethylacroleïn (3-Methyl-2-buten-4-al).

Litteratur: Völckel, Liebig's Ann. 1854, **89**, 346; Lieben u. Zeisel, Berichte 1881, **14**, 932; Monatshefte 1886, **7**, 54.

[1] Felber, Dissertation, Halle 1893, S. 19.

Darstellung.

In einem eisernen Autoklaven oder in eisernen Verschlussröhren wird ein Gemenge von 250 ccm Propylaldehyd und 195 ccm Acetaldehyd und 445 ccm 27,7 %iger Natriumacetatlösung (wasserfreies Natriumacetat) 24—30 Stunden auf 100° erhitzt. Dabei tritt eine sehr merkliche Contraction des Gesammtvolumens und zugleich starke Vergrösserung der wässerigen Schicht ein, während die aufschwimmende ölige Schicht sich hellgelb färbt. Der gesammte Inhalt wird aus einem Kolben von 2 l Inhalt mit vorgelegtem Kühler destillirt, so lange mit den Wasserdämpfen noch Tiglinaldehyd ölförmig übergeht. Die von dem so erhaltenen rohen Tiglinaldehyd getrennte wässerige Schicht enthält noch Aldehyd, der durch erneute theilweise Destillation oder bequemer durch Aussalzen ölförmig abgeschieden und mit der Hauptportion vereinigt wird. Das noch sehr unreine Rohprodukt wird der fractionirten Destillation im Kohlensäurestrom unterworfen, das bei 115—120° übergehende Destillat gesondert aufgefangen, über Chlorcalcium getrocknet und in einer Kohlensäureatmosphäre nochmals fractionirt. Das hierbei zwischen 114—116° Uebergehende ist reiner Tiglinaldehyd.

Bei Verarbeitung von 360 g des Aldehydgemisches erhält man nach Lieben und Zeisel folgende Produkte:

Zurückgewonnener, der Condensation entgangener Aldehyd (hauptsächlich Propionaldehyd) . .	80 g
Fraction 115—120°	105 g
Mit Wasserdampf destillirtes, über 140° siedendes Oel	50 g
Zwischenfractionen, theils unter, theils über der Hauptfraction	10 g
Mit Wasserdampf nicht flüchtiges Oel	40 g.

Die Ausbeute an annähernd reinem Condensationsprodukt beträgt demnach etwa 37,5 % (82,3 % theoretisch) von der angewandten Aldehydmenge; der in beträchtlicher Menge zurückgewonnene Propionaldehyd ist natürlich direkt wieder zu einer folgenden Operation verwendbar.

Vorgang.

Die Natriumacetatlösung wirkt wasserentziehend und condensirt den Acetaldehyd und Propionaldehyd zu Tiglinaldehyd.

$$CH_3\text{-}CHO + CH_3\text{-}CH_2\text{-}CHO = CH_3\text{-}CH{=}C(CH_3)\text{-}CHO + CHO.$$

Daneben treten anderweitige und höhere Condensationen ein, deren Produkte noch nicht näher untersucht sind.

Prüfung.

Tiglinaldehyd bilde eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem bittermandelölartigem Geruch, welche bei 115,8° (corrigirt auf 0° und 738,9 mm Druck) siedet. Tiglinaldehyd ist in der 40—50fachen Menge Wasser löslich und diese wässerige Lösung giebt mit Phenyl-

hydrazin einen starken öligen Niederschlag. Das spec. Gew. des Tiglinaldehyds bei 15° beträgt 0,871.

Mit frischbereiteter Natriumdisulfitlösung vom spec. Gew. 1,33 geschüttelt löst sich Tiglinaldehyd unter Erwärmung auf und scheidet bei längerem Stehen in mässiger Kälte Krystalle einer in Wasser sehr leicht löslichen Doppelverbindung aus.

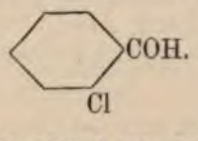
Der Tiglinaldehyd verbindet sich direkt mit Brom zu einem Dibromvaleraldehyd $C_5H_8Br_2O$.

Tiglinaldehyd unter Abkühlung tropfenweise mit Brom versetzt, muss bis zur dauernden Gelbfärbung 3,6818 g Brom aufnehmen.

Löse 2,2 ccm Tiglinaldehyd in 10 ccm Schwefelkohlenstoff und andererseits 6 ccm Brom in Schwefelkohlenstoff zu 50 ccm. Lasse die Bromlösung aus einer Bürette eintropfen, bis die Gelbfärbung dauernd bestehen bleibt. Hierzu werden 10 ccm der Bromlösung verbraucht.

Löse 1 ccm Tiglinaldehyd und 1 ccm Brenztraubensäure in 10 ccm absolutem Alkohol und füge hierzu eine absolut alkoholische Lösung von 1,5 g β-Naphtylamin. Es scheidet sich die α-Crotonyl-β-Naphtocinchoninsäure[1] vom Schmelzpunkt 226—230° aus.

Orthochlorbenzaldehyd, $C_7H_5ClO = 140,1$.



Litteratur: Henry, Berichte 1869, **2**, 136; Jahresbericht **1869**, 508; Stuart, Journ. of chem. Soc. 1888, **53**, 140; H. Erdmann, Liebig's Ann. 1892, **272**, 151.

Ausgangsmaterialien: ad I Rohes o-Chlorbenzalchlorid; rauchende Schwefelsäure von 10% Anhydritgehalt.
ad II o-Chlorbenzaldoxim (siehe unten).

Requisiten: Ein verschliessbarer Porcellantopf mit Rührwerk; eine Wasserturbine oder sonstige kleine Triebkraft.

I. Darstellung aus o-Chlorbenzalchlorid.

1100 g rohes o-Chlorbenzalchlorid werden mit einer auf Zimmertemperatur erkalteten Mischung von 1190 ccm englischer Schwefelsäure und 2200 g rauchender Schwefelsäure von 10% Anhydridgehalt in einen Porcellantopf gegeben, dessen Deckel mit zwei Tuben

---

[1] Felber, Dissertation, Halle 1893, S. 20.

versehen ist. In dem einen Tubus ist mit Stopfbüchse ein Rührer befestigt, der durch eine Wasserturbine in Bewegung gesetzt wird. Nach wenigen Minuten beginnt das mit der Säure tüchtig durchgepeitschte Chlorid Salzsäuregas abzuspalten, welches man durch den zweiten Tubus in einen mit etwas Wasser oder Natronlauge beschickten Ballon ableitet. Die Entwickelung wird bald ziemlich kräftig, geht aber dabei völlig regelmässig von statten. Das Gefäss beschlägt von aussen mit Wasser, da die Verseifung des Chlorids durch die Säure unter Wärmebindung verläuft. In etwa einer Stunde hat die Temperaturerniedrigung ihr Maximum erreicht und der Chlorwasserstoffstrom lässt dann bereits etwas nach. Man rührt aber noch einige Stunden, bis das Säuregemisch sich wieder auf Zimmertemperatur erwärmt hat. Nach sechsstündigem tüchtigem Rühren ist die Reaction beendet, man giesst die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter und lässt über Nacht absitzen. Der Aldehyd befindet sich in der schwefelsauren Lösung, während sich etwas unverseiftes Chlorid (Chlorbenzylchlorid), sowie Verunreinigungen als dunkles Gerinnsel oder schmale Oelschicht oben absetzen. Von diesen Verunreinigungen trennt man die Aldehydlösung, indem man sie unter gutem Umrühren in dünnem Strahle auf recht fein zerkleinertes Eis laufen lässt. Der ölig abgeschiedene Aldehyd wird im Scheidetrichter von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und mit Wasserdampf destillirt. Der von dem Wasser getrennte Aldehyd wird mit Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Der Aldehyd siedet noch nicht ganz constant, die direkte Ausbeute an ganz reinem Produkt lässt daher zu wünschen übrig; jedoch lässt sich aus dem Vor- und Nachlauf durch Behandlung mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natron die schön krystallisirende Aldehyddisulfitverbindung gewinnen, die sich leicht durch Erwärmen mit Sodalösung wieder zersetzen lässt.

II. Darstellung aus o-Chlorbenzaldoxim.

Man koche 7 g o-Chlorbenzaldoxim mit 15 ccm einer Mischung gleicher Volumina Schwefelsäure und Wasser im Kölbchen mit Steigrohr; zunächst tritt klare Lösung ein, dann trübt sich dieselbe sehr stark und es scheidet sich reichlich ein farbloses Oel ab. Nach einmaligem Aufkochen lässt man die Flüssigkeit erkalten. Das abgeschiedene Oel wird von der stark hydroxylaminhaltigen Flüssigkeit getrennt und letztere mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wird mit dem abgehobenen Oel vereinigt, mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abdestilliren des Aethers der o-Chlorbenzaldehyd fractionirt.

Vorgang.

ad I: $$C_6H_4{<}^{CHCl_2}_{Cl} + H_2SO_4 = C_6H_4{<}^{COH}_{Cl} + SO_3 + 2\,HCl.$$

ad II: $$C_6H_4{<}^{CH=NOH}_{Cl} + H_2O = C_6H_4{<}^{COH}_{Cl} + NH_3O.$$

Prüfung.

o-Chlorbenzaldehyd bilde eine farblose, wasserhelle, nicht rauchende Flüssigkeit von in der Wärme stechendem Geruch, die bei 213—214° siede und bei 8° das spec. Gew. 1,29 habe.

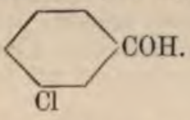
In einer Kältemischung erstarrt er leicht zu schönen weissen Nadeln, die bei — 4,5 bis — 3° schmelzen.

Bei der Nitrirung liefert er den 2-Chlor-5-nitro-1-benzaldehyd (siehe unten).

Bei der Oxydation giebt er die o-Chlorbenzoësäure vom Schmelzpunkt 137°.

Das Acetal (s. S. 160) schmilzt bei 205—206°.

Metachlorbenzaldehyd, $C_7H_5ClO = 140,1$.



Litteratur: H. Müller in Hersfeld, D. R.-P. Nr. 30329 vom 12. Juni 1883, übertragen auf die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen; derselbe D. R.-P. Nr. 43064 vom 6. Mai 1884; Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. Main, D. R.-P. Nr. 31842 vom 5. August 1884; H. Erdmann u. Schwechten, Liebig's Ann. 1890, **260**, 59.

Ausgangsmaterialien: Nitrobenzaldehyd; krystallisirtes Zinnchlorür, Natriumnitrit, Kupferchlorid, Kupfer.

Darstellung.

100 g m-Nitrobenzaldehyd werden mit einer Lösung von 450 g krystallisirtem Zinnchlorür in 600 g rauchender Salzsäure reducirt. Die Lösung des Aldehyds erfolgt leicht und unter erheblicher Temperaturerhöhung, so dass man gut thut, das Gefäss zu Beginn der Reaction mit Eiswasser zu kühlen. Dann wird mit wenig Wasser verdünnt und durch Eintragen von Eis die Temperatur auf 0° gebracht. Alsdann lässt man langsam und unter Umrühren eine Lösung von 46 g Natriumnitrit in 180 ccm Wasser einlaufen und giebt diese Diazolösung unter Umrühren in eine bereits fertig gestellte, wieder nahezu erkaltete salzsaure Kupferchlorürlösung, die man durch Kochen von 30 g krystallisirtem Kupferchlorid mit 15 g Kupferdrehspähnen, 130 ccm roher Salzsäure und 30 ccm Wasser erhalten hat. Am nächsten Tage treibt man den gebildeten m-Chlorbenzaldehyd mit Wasserdampf über, trennt das Oel vom Wasser, trocknet es mit Chlorcalcium und fractionirt. Das zwischen 210 und 216° übergehende Produkt wird durch Ausfrieren gereinigt.

Die nicht krystallisirenden Antheile arbeitet man am besten so auf reinen Aldehyd um, dass man sie in das Metachlor-α-benzaldoxim (siehe unten) überführt und nach dem Umkrystallisiren aus dem reinen Oxim den Aldehyd in der beim Orthochlorbenzaldehyd (S. 138) beschriebenen Weise regenerirt.

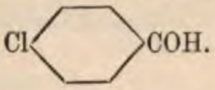
Vorgang.

Durch Diazotirung des m-Amidobenzaldehyds erhält man eine Diazoverbindung $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CHO\\N=NCl\end{smallmatrix}$, die sich nach der Sandmeyer'schen Reaction in m-Chlorbenzaldehyd umwandelt.

Prüfung.

Der reine Metachlorbenzaldehyd ist bei Kellertemperatur fest und schmilzt bei 17—18°. Lässt man ihn an einem nicht zu kühlen Orte (bei + 5 bis + 10°) langsam krystallisiren, so erhält man prächtige wasserhelle Prismen mit spiegelnden Flächen, welche, falls es das Volumen der Substanz erlaubt, leicht eine Länge von 5 cm und eine Dicke von ½ cm erreichen. Der Siedepunkt des m-Chlorbenzaldehyds liegt, übereinstimmend mit demjenigen seiner Isomeren, bei 213—214°.

Parachlorbenzaldehyd, $C_7H_5ClO = 140{,}1$.



Litteratur: Beilstein u. Kuhlberg, Liebig's Ann. 1868, **147**, 354; Jackson u. White, 1878, **11**, 1043; Kaeswurm, Berichte 1886, **19**, 742; H. Erdmann u. Kirchhoff, Liebig's Ann. 1888, **247**, 367; Erdmann u. Schwechten, Liebig's Ann. 1890, **260**, 63; H. Erdmann, Liebig's Ann. 1893, **272**, 152.

Ausgangsmaterial: Rohes p-Chlorbenzalchlorid.

Requisiten: Ein Porcellantopf mit doppelt tubulirtem Deckel; ein Rührwerk.

Darstellung.

Die Verseifung des rohen p-Chlorbenzalchlorids nimmt man genau nach dem beim o-Chlorbenzaldehyd angegebenen Verfahren (s. S. 137) vor. Auch hier giesst man zum Schluss in einen Scheidetrichter und lässt nach einigem Stehen die schwefelsaure Lösung in dünnem Strahle und unter ständigem Rühren auf Eis laufen, so dass eine etwa unverseift gebliebene, bei richtig geleiteter Operation immer nur sehr geringe Portion (p-Chlorbenzylchlorid) als ein

häufig zu weissen Krystallen erstarrendes Oel im Scheidetrichter zurückbleibt. Der Aldehyd scheidet sich sofort in fester Form ab als ein fast weisses, krystallinisches Gerinnsel. Man saugt ihn auf einem Nutschenfilter ab, verreibt ihn in einer grossen Reibschale mit überschüssiger Sodalösung und unterwirft den nochmals abfiltrirten und ausgewaschenen Aldehyd der Destillation, nachdem er zuvor auf dem Wasserbade in einer Porcellankelle geschmolzen und von dem obenaufschwimmenden Wasser möglichst befreit ist. Die Destillation wird zweckmässig in einer beschlagenen Retorte mit eingesenktem Thermometer ausgeführt und liefert direkt ein blendend weisses, schön krystallisirendes Destillat von reinem p-Chlorbenzaldehyd.

Mitunter, wenn die Chlorirung des p-Chlortoluols zu weit getrieben war, hinterbleibt in der Retorte ein nicht unbeträchtlicher hochsiedender Rückstand, der aus dem p-Chlorbenzoat des p-Chlorbenzaldehyds $ClC_6H_4CH{<}\begin{matrix}OCOC_6H_4Cl\\ OCOC_6H_4Cl\end{matrix}$ besteht und durch Kochen mit starker Natronlauge aufgeschlossen werden kann, wobei man noch weiteren Chlorbenzaldehyd erhält.

Die alkalischen Laugen dienen zur Darstellung der p-Chlorbenzoësäure (siehe unten).

Vorgang.

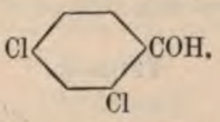
$$C_6H_4Cl.CHCl_2 + H_2SO_4 = C_6H_4Cl.CHO + SO_3 + 2HCl.$$

Prüfung.

Parachlorbenzaldehyd bilde schöne weisse Platten von bittermandelölartigem Geruch, die bei 47,5° schmelzen und bei 213—214° sieden. In kaltem Wasser ist der Aldehyd etwas löslich, leichter in kochendem, in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und in Eisessig löst er sich leicht.

Die Dämpfe greifen Augen und Schleimhäute heftig an. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Parachlorbenzoësäure vom Schmelzpunkt 233—234°. Sein Oxim schmilzt bei 106—107° (siehe unten).

2-4-Dichlorbenzaldehyd, $C_7H_4Cl_2O = 174,5$.



Litteratur: Seelig, Liebig's Ann. 1887, **237**, 168; Erdmann u. Schwechten, Liebig's Ann. 1890, **260**, 68.

Ausgangsmaterialien: 2-4-Dichlortoluol (s. S. 73); Phosphorpentachlorid; rauchende Schwefelsäure von 10 % Anhydridgehalt.

Requisiten: Ein Chlorentwickelungsapparat; ein Porcellantopf mit Rührwerk (s. o-Chlorbenzaldehyd).

Darstellung.

Die Darstellung von 2-4-Dichlorbenzalchlorid durch Chlorirung von 2-4-Dichlortoluol bietet keine Schwierigkeiten, nur muss man genau alle Vorsichtsmaassregeln befolgen, wie sie bei der Chlorirung des o-Chlortoluols (s. S. 76) angegeben sind.

Man behandelt in einem Kolben von 1 l Inhalt bei hellem Tageslicht 500 g trockenes 2-4-Dichlortoluol, dem man 15 g Phosphorpentachlorid zugesetzt hat, mit einem absolut trockenen kräftigen Chlorstrom, den man in möglichst feiner Verteilung (Kugel mit vielen feinen Oeffnungen) einleitet, bis das Gewicht des Kolbens um ca. 225 g zugenommen hat, was dem Eintritt von 2 Atomen Chlor entspricht. Wenn eine Probe des Reactionsproduktes beim Fractioniren grösstentheils zwischen 254 und 264° übergeht, giebt man das entstandene 2-4-Dichlorbenzalchlorid in einen mit Rührwerk versehenen Porcellantopf, wie er bei der Darstellung von o-Chlorbenzaldehyd beschrieben ist, giebt das vierfache Gewicht eines Gemisches gleicher Theile rauchender Schwefelsäure von 10 % Anhydridgehalt und der gewöhnlichen concentrirten Schwefelsäure hinzu und rührt kräftig durch und erwärmt durch Einstellen in warmes Wasser, bis die Salzsäureentwickelung beginnt. Die Reaction vollendet sich bei 40—50°. Sollte auf der Säure eine aus unzersetztem Chlorid bestehende Schicht schwimmen, so trennt man die Säure davon im Scheidetrichter und giebt die Säurelösung in einem möglichst dünnen Strahle und unter stetem Umrühren auf Eis, wobei sich der Aldehyd als weisse Krystallmasse abscheidet. Dieselbe wird colirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann behufs Entfernung der als Nebenprodukt entstandenen substituirten Benzoësäure mit einer Lösung von kohlensaurem Natron zusammengerieben.

Der abgesaugte und ausgewaschene, dann durch Schmelzen vom anhaftenden Wasser befreite Aldehyd wird der Destillation unterworfen. Die Ausbeute beträgt etwas über 100 g Aldehyd aus 200 g Dichlorbenzalchlorid.

In Ermangelung eines Rührwerkes kann man die Verseifung des 2-4-Dichlorbenzalchlorids auch in einem grossen, mit Steigrohr versehenen Kolben vornehmen, den man kräftig umschüttelt. Da sich die höher chlorirten Benzalchloride schwerer verseifen als die monosubstituirten, so muss zum Schluss etwas erwärmt werden.

Vorgang.

$$C_6H_3\left\langle\begin{matrix} CH_3 \\ Cl \\ Cl \end{matrix}\right. + 4\,Cl = C_6H_3\left\langle\begin{matrix} CHCl_2 \\ Cl \\ Cl \end{matrix}\right. + 2\,HCl.$$

$$C_6H_3\begin{cases}CHCl\\Cl\\Cl\end{cases} + H_2SO_4 = C_6H_3\begin{cases}CHO\\Cl\\Cl\end{cases} + SO_3 + 2\,HCl.$$

Prüfung.

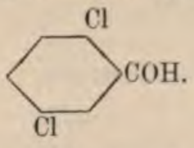
2-4-Dichlorbenzaldehyd krystallisirt in schneeweissen Prismen vom Schmelzpunkt 70—71°, die den charakteristischen Geruch des nicht substituirten Bittermandelöls in hohem Maasse besitzen und bei 231—245° sieden.

Das 2-4-Dichlorbenzaldoxim bildet zarte, lange, seidenglänzende, etwas verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 136—137°.

Salzsaures 2-4-Dichlorbenzaldoxim. — Beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des 2-4-Dichlorbenzaldoxims scheidet sich, namentlich beim Reiben mit dem Glasstab ein Hydrochlorat aus, welches in Aether ziemlich leicht löslich ist und daher nicht ohne Verlust mit Aether gewaschen werden kann. Das Salz schmilzt bei 133½° ohne Zersetzung und erstarrt beim Erkalten sofort wieder. Zersetzt man das Hydrochlorat mit Soda, so erhält man das unveränderte Oxim zurück.

Acetal des 2-4-Dichlorbenzaldehyds. — Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas Natriumacetat liefert der 2-4-Dichlorbenzaldehyd ein Acetal vom Schmelzpunkt 221—222°. Dasselbe krystallisirt in Blättchen und ist in den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich; durch Sodalösung wird es leicht in seine Componenten gespalten.

2-5-Dichlorbenzaldehyd, $C_7H_4Cl_2O = 174{,}5$.



Litteratur: Gnehm, Berichte 1884, **17**, 753; Erdmann u. Schwechten, Liebig's Ann. 1890, **260**, 69; H. Erdmann, Liebig's Ann. 1893, **272**, 154.

Ausgangsmaterialien: 5-Nitro-2-chlorbenzaldehyd; Zinnchlorür; Natriumnitrit; Kupferchlorid; Kupfer.

Die Methode, nach welcher Gnehm den Aldehyd erhalten hat, ist unveröffentlicht; das hier beschriebene Verfahren ist das einzige bekannte für Darstellung dieser Verbindung.

Darstellung.

Man kocht 45 g krystallisirtes Kupferchlorid mit 25 g Kupferdrehspänen und einem Gemisch von 200 ccm roher Salzsäure mit

40 ccm Wasser bis zum Hellwerden der anfangs dunkelschwarzgrünen Lösung. Gleichzeitig erwärmt man in einem Kolben eine Mischung von 30 g 5-Nitro-2-chlorbenzaldehyd mit 110 g krystallisirtem Zinnchlorür und 150 ccm 25%iger Salzsäure gelinde auf dem Wasserbade. Es erfolgt plötzlich die Reduction und man kühlt ab, um die Einwirkung zu mässigen. Schliesslich erwärmt man wieder auf dem Wasserbade, um die Reduction zu vollenden. Die erkaltete Lösung des 5-Amido-2-chlorbenzaldehyds giebt man mit 50 ccm Salzsäure und 250 ccm Wasser in eine Schale, kühlt gut durch direktes Einwerfen von Eis und lässt unter kräftigem Umrühren 240 ccm 5%iger Natriumnitritlösung einlaufen. Diese Diazolösung lässt man ohne Verzug in die oben dargestellte Kupferchlorürlösung einlaufen, wobei sich eine chamoisfarbene Diazokupferchlorürverbindung abscheidet. Danach erwärmt man auf dem Wasserbade; wenn die Temperatur 40—45° erreicht hat, beginnt Stickstoffentwickelung und sofort tritt der charakteristische, bittermandelartige Geruch nach Dichlorbenzaldehyd auf. Bei der Destillation mit Wasserdampf geht der 2-5-Dichlorbenzaldehyd in farblosen Oeltröpfchen über, die schon im Kühlrohr zu weissen Krystallen erstarren. Die Verbindung ist bereits rein und ändert ihren Schmelzpunkt beim Umkrystallisiren nicht mehr.

Vorgang.

$$C_6H_3\left\langle\begin{matrix}COH\\Cl\\NO_2\end{matrix}\right. + CH = C_6H_3\left\langle\begin{matrix}COH\\Cl\\NH_2\end{matrix}\right. + 4\,H_2O.$$

$$C_6H_3\left\langle\begin{matrix}COH\\Cl\\NH_2\end{matrix}\right. + NaNO_2 + 2\,HCl = C_6H_3\left\langle\begin{matrix}COH\\Cl\\N:N.Cl\end{matrix}\right. + NaCl + 2\,H_2O.$$

$$C_6H_3\left\langle\begin{matrix}COH\\Cl\\N:N.Cl\end{matrix}\right. = C_6H_3\left\langle\begin{matrix}COH\\Cl\\Cl\end{matrix}\right. + 2\,N.$$

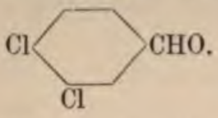
Prüfung.

2-5-Dichlorbenzaldehyd krystallisire aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 58 bis 58,5°; sein Oxim krystallisirt aus Alkohol in kleinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 126—127°. Der Aldehyd löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Chloroform, Benzol, Ligroin, Aether und Alkohol. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit olivengelber Farbe und fällt auf Wasserzusatz krystallinisch heraus. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung liefert der Dichlorbenzaldehyd die entsprechende Dichlorbenzoësäure vom Schmelzpunkt 152—153°.

Trage 1 g Dichlorbenzaldehyd in 5 ccm eiskalte, absolute Salpetersäure ein und giesse die Lösung in Eiswasser. In Ermangelung von absoluter Salpetersäure versetze 1 g Dichlorbenzaldehyd unter

Kühlung allmählich mit einem Gemisch von 5 ccm rauchender Salpetersäure und 10 ccm concentrirter Schwefelsäure und giesse die Lösung nach kurzem Stehen auf Eis. Das ausgefallene Nitroprodukt ist 2-5-Dichlor-6-nitrobenzaldehyd, der aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 136—138° krystallisirt. Man löse das Nitroprodukt in Aceton, setze vorsichtig einige Tropfen Natronlauge hinzu und verdünne mit Wasser: beim Erwärmen färbt sich die Lösung braun und dann fällt Tetrachlorindigo in den charakteristischen kupferglänzenden blauen Blättchen aus. Diese Reaction unterscheidet den 2-5-Dichlorbenzaldehyd von allen bisher bekannten Isomeren.

3-4-Dichlorbenzaldehyd, $C_7H_4Cl_2O = 174,5$.



Litteratur: Beilstein, Liebig's Ann. 1871, **152**, 229; Erdmann u. Schwechten, Liebig's Ann. 1890, **260**, 72.

Ausgangsmaterialien: 3-4-Dichlortoluol; Phosphorpentachlorid; rauchende Schwefelsäure von 10 % Anhydridgehalt.

Requisiten: Ein Chlorentwickelungsapparat; ein Porcellantopf mit Rührwerk (s. o-Chlorbenzaldehyd).

Darstellung.

Man chlorirt 1 kg 3-4-Dichlortoluol nach Zusatz von 31 g Phosphorpentachlorid, bis das Gewicht des das Dichlortoluol enthaltenden Kolbens um ca. 430 g zugenommen hat.

3-4-Dichlorbenzalchlorid bilde eine von 255—260° siedende Flüssigkeit; zur Verseifung behandelt man 1 kg Dichlorbenzalchlorid mit 4 kg einer Mischung von gleichen Theilen rauchender Schwefelsäure von 10 % Anhydridgehalt und gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure in den bei o-Chlorbenzaldehyd beschriebenen Apparaten. Die Salzsäureentwickelung beginnt bei gewöhnlicher Temperatur und vollendet sich bei 30—40°.

Die Reindarstellung des Aldehyds erfolgt genau, wie bei dem 2-4-Dichlorbenzaldehyd beschrieben ist. Man erhält aus 398 g rohem Dichlorbenzalchlorid ca. 200 g Dichlorbenzaldehyd.

Vorgang.

Vergleiche bei 2-4-Dichlorbenzaldehyd, S. 142.

Prüfung.

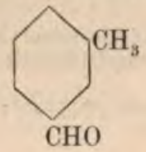
3-4-Dichlorbenzaldehyd bilde weisse Krystalle, die bei 43—44° schmelzen und bei 247—248° sieden. Der Aldehyd ist leicht flüchtig mit Wasserdämpfen und besitzt einen angenehmen Bittermandelölgeruch.

Das 3-4-Dichlor-α-benzaldoxim krystallisirt aus heissem Wasser in weissen kleinen Krystallen, die bei 114—115° schmelzen und sich unter dem Mikroskop als ein Haufwerk zarter flacher Prismen erweisen.

Salzsaures 3-4-Dichlor-β-benzaldoxim. — Das 3-4-Dichlorbenzaldoxim löst sich sehr leicht in Aether. Leitet man in eine verdünnte Lösung des Oxims in absolutem Aether Salzsäuregas ein, so bleibt die Flüssigkeit einige Augenblicke klar, um dann plötzlich unter starker Erwärmung zu einem Brei kleiner Kryställchen zu erstarren. Das Salz schmilzt unter Gelbfärbung bei etwa 150°.

3-4-Dichlor-β-benzaldoxim. — Das Hydrochlorat liefert mit Sodalösung ein β-Oxim, welches aus verdünntem Alkohol in ganz feinen, verfilzten Nädelchen krystallisirt. Beim raschen Erhitzen schmilzt dasselbe erst über 120°, indem es sich dabei in das niedriger schmelzende isomere α-Oxim umwandelt.

Metatolylaldehyd, $C_8H_8O = 119{,}7$.



Synonyma: m-Toluylaldehyd, m-Methylbenzaldehyd.

Litteratur: Gundelach u. Étard, Bulletin 1867, **26**, 44; Bornemann, Berichte 1884, **17**, 1464; Döring, Inaug.-Dissert., Kiel 1894, S. 14.

Ausgangsmaterialien: Metaxylol, Chromylchlorid, Schwefelkohlenstoff.

Darstellung.

In einem Kolben von 2 l Inhalt werden 40 ccm Metaxylol mit 185 ccm Schwefelkohlenstoff verdünnt. Hierzu giebt man in Portionen von 10—15 g eine Lösung von 100 g Chromylchlorid in 525 ccm Schwefelkohlenstoff. Nach einiger Zeit verschwindet die rothe Farbe des Chromylchlorids und es lagert sich allmählich am Boden des Gefässes ein chokoladenbrauner, krystallinischer Niederschlag, die Doppelverbindung von Metaxylol und Chromylchlorid $C_6H_4.CH_3.CH_3(CrO_2Cl_2)_2$ ab.

Es tritt dabei starke Erwärmung ein, die man, wenn nöthig, durch Kühlung mit kaltem Wasser so mässigt, dass die Temperatur 47° nicht überschreitet. Es ist im Anfange der Reaction durchaus

nothwendig, nicht eher eine neue Portion der Chromylchloridlösung hinzuzubringen, als bis die rothe Farbe der Flüssigkeit einer chokoladenbraunen Nüancirung gewichen und die Temperatur hinlänglich gesunken ist. Anderenfalls können unliebsame Explosionen unter Herausschleudern der Flüssigkeit eintreten. Gegen Ende der Reaction kann man, in Folge der stärker werdenden Verdünnung der Lösung, etwas grössere Mengen der Chromylchloridlösung in Anwendung bringen. Nach Verlauf von 7 Stunden kann die letzte Portion hinzugegossen werden. Nachdem sich der Niederschlag vollkommen abgesetzt hat, was in etwa 12 Stunden geschieht, wird derselbe von der nun fast farblos gewordenen Flüssigkeit über Glaswolle abgesaugt und mit Schwefelkohlenstoff sorgfältig gewaschen. Der Niederschlag ballt sich dabei zu einem Kuchen zusammen, enthält aber noch eine beträchtliche Menge von Schwefelkohlenstoff. Um diesen auszutreiben, bringt man die Masse rasch in einen ganz trockenen Kolben, setzt einen gut schliessenden, mit Ableitungsrohr versehenen Korkstopfen auf, verbindet das Ableitungsrohr mit einer kräftig wirkenden Saugpumpe und erwärmt den Kolben unter häufigem Umschwenken auf dem Wasserbade. Nach etwa 45 Minuten ist die Operation beendigt. Man erhält so ca. 134 g der Doppelverbindung, welche in völlig trockenem Zustande pulvrig, von hellbrauner Farbe und äusserst hygroskopisch ist.

Zur Abscheidung des Aldehyds aus der Chromylchloridverbindung trägt man das trockene Pulver in kleinen Portionen in kalte wässerige schweflige Säure ein. Wenn dabei der Geruch nach schwefliger Säure verschwindet, leitet man noch Schwefligsäuregas ein oder setzt etwas Disulfitlösung und verdünnte Schwefelsäure zu. Der Aldehyd scheidet sich ölig ab; man treibt ihn mit Wasserdampf über, nimmt mit möglichst wenig Aether auf und schüttelt mit einer concentrirten Natriumdisulfitlösung kräftig und anhaltend durch. Nach ungefähr 5 Minuten ist die Flüssigkeit mit einer gelblich gefärbten Krystallmasse erfüllt. Man setzt nun eine grössere Menge Aether und genügend viel starken Alkohol hinzu, um das in dem Krystallbrei befindliche Wasser zu binden und den noch gelösten Theil der Disulfitverbindung auszufällen. Diese scheidet sich in deutlichen Krystallblättchen ab, welche durch Waschen mit Aether ohne Verlust rein zu erhalten sind. Durch Zersetzen mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat und Abdestilliren im Dampfstrom wird daraus der Metatolylaldehyd als ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel erhalten.

Die Ausbeute an Tolylaldehyd beträgt nach Bornemann etwa 80—90% vom angewandten Xylol, während Döring nur 46% erhalten hat.

Vorgang.

1) $CH_3.C_6H_4.CH_3 + 2CrO_2Cl_2 = CH_3.C_6H_4.CH(CrO_2Cl)_2 + 2HCl.$

2) $3CH_3.C_6H_4.CH(CrO_2Cl)_2 + 3H_2O = 3CH_3.C_6H_4.CHO$
$+ 2Cr(OH)_3 + 2CrCl_3 + 2CrO_3.$

Ein längeres Erwärmen der Chromylchloridverbindung des Metaxylols auf dem Wasserbade ist nicht rathsam, da sie sich dabei zuweilen unter stürmischer, explosionsartiger Gasentwickelung zersetzt. Die schweflige Säure dient zweckmässig zur Reduction der nach Gleichung 2 freiwerdenden Chromsäure, die sonst leicht auf den abgespaltenen Aldehyd weiter einwirkt.

Prüfung.

Metatolylaldehyd bilde ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel, das bei 198—199° siedet und stechend nach bitteren Mandeln riecht. An der Luft, besonders bei gleichzeitiger Einwirkung des Sonnenlichtes, verwandelt sich der Metatolylaldehyd unter Absorption von Sauerstoff leicht in Metatoluylsäure. Schüttle 1 ccm des Aldehyds mit 100 ccm Wasser unter Zusatz von 10 ccm Natronlauge und lasse Kaliumpermanganatlösung zufliessen, so lange sie noch beim Erwärmen auf dem Wasserbade rasch entfärbt wird (ca. 20 ccm 5%ige Lösung). Das eingeengte Filtrat lässt beim Ansäuern Metatolylsäure fallen, welche bei 109—110° schmilzt.

Zimmtaldehyd, $C_9H_8O = 131{,}7$.

$C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}CHO$.

Synonyma: Phenylakrylaldehyd (1-Phenyl-1-propen-3-al).

Litteratur: Dumas u. Peligot, Liebig's Ann. 1835, **14**, 65, Bertagnini, Liebig's Ann. 1853, **85**, 271; Strecker, Liebig's Ann. 1855, **93**, 370; Chiozza, Liebig's Ann. 1856, **97**, 350; Piria, Liebig's Ann. 1856, **100**, 105; Peine, Berichte 1884, **17**, 2109, 2117.

I. Synthetische Darstellung.

Ausgangsmaterialien: Benzaldehyd, frisch bereiteter Acetaldehyd (s. S. 126), Natronlauge.

100 ccm Benzaldehyd werden mit 200 ccm Acetaldehyd, 9 l Wasser und 100 ccm 10%iger kohlensäurefreier Natronlauge gemischt. Das Ganze lässt man in grossen verschlossenen Flaschen bei einer Temperatur von ca. 30° unter öfterem Umschütteln 8—10 Tage stehen. Hierauf schüttelt man mit Aether aus, destillirt den Aether ab und fractionirt den Rückstand im Vacuum. Bei ca. 130° geht bei 30—40 mm Druck nahezu reiner Zimmtaldehyd über.

Vorgang.

$$C_6H_5CHO + CH_3\text{-}CHO = C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}CHO + H_2O.$$

Die Natronlauge condensirt unter Wasseraustritt den Benzaldehyd und Acetaldehyd zu Zimmtaldehyd.

II. Darstellung.

Ausgangsmaterialien: Zimmtöl; Alkohol; Natriumdisulfitlösung.

50 ccm Zimmtöl gelöst in 100 ccm Alkohol werden mit 100 ccm einer 50%igen Natriumdisulfitlösung geschüttelt. Die hierbei entstehende Natriumdisulfitverbindung wird abfiltrirt, mit Alkohol gut ausgewaschen und in einen Kolben mit einer Lösung von 40 ccm concentrirter Schwefelsäure und 40 ccm Wasser zersetzt. Durch Einleiten von Wasserdampf treibt man den Aldehyd ab und trennt ihn vom überdestillirten Wasser durch Ausäthern. Nach dem Abdunsten des Aethers fractionirt man den Rückstand im Vacuum. Hierbei geht der Aldehyd zwischen 128—130° bei einem um 740 mm verminderten Druck als hellgelbes Oel über.

Vorgang.

Das Zimmtöl enthält als Hauptbestandtheil den Zimmtaldehyd, welcher durch Herstellung seiner Natriumdisulfitverbindung von den übrigen Substanzen befreit wird. Durch Schwefelsäure zerfällt die Natriumdisulfitverbindung beim Erhitzen in Zimmtaldehyd und freie schweflige Säure, indem Natriumsulfat zurückbleibt.

Prüfung.

Zimmtaldehyd bilde eine hellgelbe Flüssigkeit, welche sich beim Destilliren an der Luft zersetzt, dagegen bei 20 mm Druck unzersetzt zwischen 128—130° siedet. Das spec. Gew. des Zimmtaldehyds beträgt bei 20°/4° 1,0497. Zimmtaldehyd geht bei der Oxydation zunächst in Zimmtsäure, dann in Bittermandelöl und Benzoësäure über.

Vermische 1 ccm Zimmtaldehyd unter Kühlung mit 1 ccm concentrirter Salpetersäure. Die Masse erstarrt zu einem aus Blättchen oder rhombischen Prismen bestehenden Krystallbrei. Die Krystalle bestehen aus einer Additionsverbindung von der Formel $C_9H_8O.HNO_3$, welche rein erhalten wird, indem man die Masse auf einem Thonteller über Schwefelsäure und Natronkalk im Vacuum trocknet.

Die Verbindung löst sich in Alkohol und Aether und wird durch Wasser in ihre Bestandtheile zerlegt.

Geranial, $C_{10}H_{16}O = 152{,}7$.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}C(CH_3){=}CH\text{-}CHO.$$

Synonyma: Geraniumaldehyd, Citral.

Litteratur: Semmler, Berichte 1890, **23**, 2966; Tiemann u. Semmler, Berichte 1893, **26**, 2710, 2719.

Ausgangsmaterial: Geraniol.

Darstellung.

Zu einer Lösung von 20 g Kaliumbichromat in 25 g concentrirter Schwefelsäure und 200 ccm Wasser fügt man auf einmal 30 g Geraniol, indem man das Gemenge anfangs kalt hält, sodann der allmählich eintretenden Selbsterwärmung überlässt. Bei fortwährendem kräftigem Umschütteln ist die Reaction nach einer halben Stunde vollkommen beendigt. Beim Zusammenbringen des Geraniols mit dem Chromsäuregemisch tritt sofort Gelbfärbung und allmählich eine durch Nebenreactionen veranlasste vollkommene Dunkelfärbung des Oeles ein. Nach beendigter Einwirkung des Chromsäuregemisches auf das Geraniol destillirt man, nachdem das Ganze vorher schwach alkalisch gemacht war, mit Wasserdämpfen ab. Es destillirt dabei ein angenehm nach Apfelsinen und Citronen riechendes Oel über. Die Oelschicht hebt man sodann ab und schüttelt sie mit frisch bereiteter Natriumdisulfitlösung. Nach wenigen Augenblicken erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei. Nach kurzem Stehen an einem kühlen Orte saugt man die Natriumdisulfitverbindung ab, presst zwischen Filtrirpapier und zieht die zurückbleibenden Krystalle mit Aether aus, um das anhaftende Oel zu entfernen; es bleiben schneeweisse Krystalle zurück. Um aus demselben den Aldehyd wieder zu gewinnen, setzt man Natriumcarbonat im Ueberschuss zu und destillirt mit Wasserdämpfen ab. Mit den Wasserdämpfen geht ein wasserhelles, farbloses, angenehm riechendes Oel über, welches abgehoben und über Chlorcalcium getrocknet wird.

Vorgang.

$$C_{10}H_{18}O + O = C_{10}H_{16}O + H_2O.$$

Lässt man die Natriumdisulfitverbindung längere Zeit stehen, so entsteht das Natriumsalz einer nicht näher untersuchten Sulfosäure, aus welcher sich das Geranial nicht wieder regeneriren lässt.[1]

Prüfung.

Geranial siede bei 224—228° und bilde eine wasserhelle, farblose Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruch, welche eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung sofort wieder färbt.

Schüttle 0,1 ccm Geranial mit 10 ccm Wasser an und setze hierzu ammoniakalische Silbernitratlösung. Beim schwachen Erwärmen entsteht ein Silberspiegel.

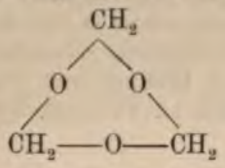
Löse 1 ccm Geranial und 0,7 ccm Brenztraubensäure in 10 ccm absolutem Alkohol und füge hierzu eine alkoholische Lösung von 1 g β-Naphtylamin. Nach dem Erwärmen scheidet sich eine β-Naphtocinchoninsäure in bräunlichen Nadeln ab, welche bei 197° schmelzen.

---

[1] Felber, Dissertation, Halle 1893, S. 37.

II. Acetale.

Trioxymethylen, $C_3H_6O_3 = 89,9$.



Litteratur: Hofmann, Berichte 1869, **2**, 156; Tollens, Berichte 1882, **15**, 1632, 1830; 1883, **16**, 917; 1888, **19**, 2135.

Ausgangsmaterial: Rohe Formaldehydlösung.

Darstellung.

Unter eine, auf einem Glasteller gut aufgeschliffene Glocke, oder in einen gut schliessenden, zum Evacuiren eingerichteten Papin-schen Topf bringt man einen tiefen, mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Teller und stellt, durch dazwischen gelegte Dreiecke aus Glasstäben getrennt, Teller darüber, deren jeden man mit 90—100 g möglichst concentrirter roher Formaldehydlösung (Inhalt der ersten Vorlage bei der Darstellung des Formaldehyds s. S. 123) beschickt hat. Man evacuirt den Apparat und lässt ihn an einem kühlen Orte stehen, indem man die Schwefelsäure von Zeit zu Zeit erneuert. Etwa ein Drittel der angewandten Formaldehydlösung hinterbleibt dabei in fester, polymerisirter Form. Statt der frischen Formaldehydlösung kann man natürlich mit Vortheil auch eine solche verwenden, welche durch längeres Stehen bereits freiwillig theilweise in Trioxymethylen übergegangen ist. Man zerkleinert den krystallinischen Rückstand und trocknet ihn über Schwefelsäure im Vacuum.

Um das Trioxymethylen ganz rein zu erhalten, sublimirt man es am besten im geschlossenen Rohr. Man schmilzt je 1 g Trioxymethylen in eine Röhre ein, packt mittelst Asbest mehrere Röhren so in einen Bombenofen ein, dass der Inhalt sich innerhalb, das leere Ende der Röhre sich ausserhalb befindet und erhitzt den Apparat

langsam auf 180—185°. Die Röhren zeigen nach dem Erkalten keinen Druck und das sublimirte Trimethylenoxyd löst sich ziemlich leicht vom Glase, wenn man die erkalteten Röhren einmal durch eine Flamme gezogen hat.

Vorgang.

$$3H.COH = (H.COH)_3.$$

Prüfung.

Trioxymethylen bilde eine weisse, deutlich krystallinische Masse, die in reinem Zustande bei 171—172° schmilzt und schon unter 100° sublimirt. Das nicht sublimirte Trioxymethylen schmilzt bereits bei 152°. In kaltem Wasser, Alkohol und auch in Aether ist es unlöslich, löst sich dagegen beim Erhitzen mit Wasser auf 100° und in alkalischen Flüssigkeiten schon in der Kälte auf. Trioxymethylen hat in der Wärme einen scharfen, reizenden Geruch und zerfällt bei stärkerem Erhitzen unter Bildung von wasserfreiem Formaldehyd, der sich sehr leicht wieder zu Trioxymethylen polymerisirt.

Monochloraldehydalkoholat, $C_4H_9O_2Cl = 124{,}3$.

$$CH_2Cl.CH{<}^{OH}_{OC_2H_5}.$$

Litteratur: Jacobson, Berichte 1871, **4**, 216; Abeljanz, Liebig's Ann. 1872, **164**, 217; Fritsch, Habilitationsschrift, Marburg 1893, S. 40.

Ausgangsmaterialien: Dichloräther, Marmor.

Darstellung.

Zu 100 ccm Wasser und 40 g feingepulvertem Marmor lässt man unter häufigem Umschütteln langsam aus einem Tropftrichter 120 ccm Dichloräther zufliessen. Nachdem man die Flüssigkeit einige Stunden hat stehen lassen, trennt man das oben schwimmende Monochloraldehydalkoholat mit Hülfe des Scheidetrichters und trocknet dasselbe über Chlorcalcium.

Die Ausbeute beträgt nach Fritsch 90% der theoretischen.

Vorgang.

$$CH_2Cl.CH{<}^{Cl}_{OC_2H_5} + H_2O = CH_2Cl.CH{<}^{OH}_{OC_2H_5} + HCl.$$

Prüfung.

Monochloraldehydalkoholat bilde eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche auch in Kältemischung nicht erstarrt. Sein spec. Gew. beträgt bei 15° 1,103. Es brennt mit grüngesäumter Flamme und hat einen an Aldehyd erinnernden aber angenehmeren Geruch; es greift die Schleimhäute stark an, ätzt die Haut und verursacht namentlich an den Fingernägeln mehrere Tage dauernde Schmerzen. Von etwa 30 Theilen Wasser wird es gelöst; aus der wässerigen Lösung kann es in geringer Menge durch Chlorcalcium oder Chlornatrium wieder ausgesalzen werden.

Bei der Destillation tritt selbst im luftverdünnten Raume Zersetzung ein.

Beim Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure erhält man Monochloraldehyd (s. S. 128).

Chloracetaldehydhydrat, $C_4H_8Cl_2O_3 = 174,5$.

$$CH_2Cl.CH\begin{matrix}\diagup OH \; HO \diagdown \\ \diagdown\; O \;\diagup\end{matrix}CH.CH_2Cl.$$

Litteratur: Jacobsen, Berichte 1871, **4**, 216; Glinsky, Zeitschrift **1867**. 678; Natterer, Monatshefte 1882, **3**, 446; Fritsch, Habilitationsschrift, Marburg 1892, S. 43.

Rohes Chloracetaldehydhydrat wird wohl am leichtesten nach Fritsch erhalten (vgl. S. 156); das reine krystallisirte Hydrat gewinnt man aber besser aus Chloracetaldehyd selbst.

Ausgangsmaterial: Chloracetaldehyd.

Requisiten: Eiswasser.

Darstellung.

5 ccm Wasser werden in einem Becherglas in Eiswasser abgekühlt und dazu dann in dünnem Strahle 40 g Chloracetaldehyd zugegeben. Unter starker Erwärmung scheidet sich das Hydrat krystallinisch ab, welches man nach dem Absaugen aus Alkohol umkrystallisirt.

Vorgang.

$$2\,CH_2ClCHO + H_2O = 2\,[CH_2ClCHO + {}^1/_2\,H_2O].$$

Prüfung.

Das Monochloracetaldehydhydrat krystallisire in monoklinen Tafeln, die sich zwischen 43° und 50° verflüssigen und sich im Siedepunkt (85,5°) nicht vom wasserfreien Aldehyd unterscheiden. Es ist löslich in Wasser, Alkohol und in Aether und krystallisirt

aus diesen Lösungen unverändert wieder aus; die wässerige Lösung erzeugt auf der Haut gelbe Flecken und reducirt kochende ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung.

Metaldehyd, $C_6H_{12}O_3 = 131{,}7$.

$(CH_3.COH)_3$.

Litteratur: Liebig, Liebig's Ann. 1835, **14**, 141; Fehling, Liebig's Ann. 1838, **27**, 319; Kekulé u. Zincke, Liebig's Ann. 1872, **162**, 145; Tröger, Berichte 1892, **25**, 3316.

Ausgangsmaterial: Acetaldehyd.

Requisiten: Eine Kältemischung.

Darstellung.

Man leitet in 100 g frisch bereiteten Aldehyd einige Blasen gasförmiger Salzsäure oder schwefliger Säure und lässt in der Kältemischung aus Eis und Kochsalz stehen. Nach 1—2 Stunden saugt man den in feinen langen Nadeln ausgeschiedenen Metaldehyd ab, setzt deren Filtrat einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure zu, und destillirt den nicht polymerisirten Acetaldehyd aus gelinde erwärmtem Wasserbade ab, um ihn nochmals der nämlichen Behandlung zu unterwerfen.

Vorgang.

Die Umwandlung des Acetaldehyds in Metaldehyd erfolgt bei Gegenwart geringer Mengen fermentartig wirkender Substanzen (Salzsäuregas, Chlorkohlenoxyd, schweflige Säure oder verdünnte Schwefelsäure), bei sehr niedrigen Temperaturen, während sich bei höheren Paraldehyd bildet. Daher ist eine sehr gute Kühlung nothwendig. Der trotzdem gebildete Paraldehyd wird durch das Erwärmen mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure wieder in gewöhnlichen Aldehyd zurückverwandelt.

Prüfung.

Metaldehyd bilde feine weisse Nadeln oder quadratische Prismen, die bei 112—115°, ohne zu schmelzen, unter theilweisem Zerfall in Acetaldehyd sublimiren. Metaldehyd ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether, Chloroform und in Benzol, aus letzterem lässt er sich gut umkrystallisiren. Beim Erhitzen, besonders unter Druck, sowie beim Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Acetaldehyd. Metaldehyd geht bei jahrelangem Aufbewahren theilweise in Paraldehyd über.

Glycolacetal, $C_6H_{14}O_3 = 133{,}7$.

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH<^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} \end{array}$$

Litteratur: Pinner, Berichte 1872, **5**, 150; Marckwald u. Ellinger, Berichte 1892, **25**, 2984.

Ausgangsmaterial: Chloracetal (S. 157).

Requisiten: Ein eiserner Autoklav.

Darstellung.

Man beschickt den Autoklaven mit 40 g gepulvertem Aetzkali, 100 g Chloracetal und 100 ccm Alkohol und erhitzt 12 Stunden lang auf 160—180°. Das Reactionsprodukt giebt man dann in Wasser, schüttelt mit Aether aus und erhitzt den nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibenden Rückstand nochmals mit 10 g Aetzkali und 25 ccm Alkohol auf 160°. Man giebt das Reactionsprodukt wieder in Wasser, schüttelt mit Aether aus und destillirt den nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibenden Rückstand.

Vorgang.

$$CH_2Cl\text{-}CH(OC_2H_5)_2 + KOH = CH_2(OH)\text{-}CH(OC_2H_5)_2 + KCl.$$

Prüfung.

Glycolacetal bilde eine farblose, wie Acetal riechende Flüssigkeit, die bei 167° siede. Durch Einwirkung verdünnter Säuren entsteht Glycolaldehyd (S. 129) und Alkohol.

Polymerer krystallisirter Chloracetaldehyd, $C_6H_9Cl_3O_3 = 234{,}8$.

$$CH_2Cl.CH<^{OCH(CH_2Cl)}_{OCH(CH_2Cl)}>O.$$

Litteratur: Jacobsen, Berichte 1871, **4**, 216; Glinsky, Zeitschrift **1867**, 678; Natterer, Monatshefte 1882, **3**, 446.

I. Darstellung.

Ausgangsmaterialien: Chloracetal, Oxalsäure.

1 kg Chloracetal wird mit 590 g entwässerter Oxalsäure in einem 2 l fassenden Kolben erhitzt, auf den ein geräumiger, mit

grossen Glasperlen oder Glasstückchen gefüllter Dephlegmator oder Vorstoss aufgesetzt ist, welcher die mit den entweichenden Gasen mitgerissenen Flüssigkeitstheilchen zurückhält, während die Gase und flüchtigen Dämpfe in einen mit dem Vorstoss verbundenen, abwärts gerichteten Kühler übergehen, der in eine eisgekühlte Vorlage mündet. Die Temperatur des Paraffinbades wird 2 Stunden auf 100° gehalten und dann auf 150° gesteigert, aber mit der Vorsicht, dass die in den Kühler übertretenden Dämpfe die Temperatur von 100° nicht überschreiten, was man durch ein in den Vorstoss oben eingesetztes Thermometer controllirt. Im Kolben hinterbleibt eine dunkelgefärbte Flüssigkeit, die fast nur aus Oxaläther besteht. In der Vorlage sammelt sich eine dickliche Flüssigkeit an, die man zur Entfernung geringer Mengen von Ameisensäureäther und Oxalsäure noch zweimal fractionirt, das zweite Mal geht beinahe Alles (550—600 g) zwischen 87 und 91° über. Man kühlt diese Fraction in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz gut ab und tropft nach und nach unter häufigem Umschütteln das halbe Volum abgekühlter, concentrirter Schwefelsäure hinzu. Die Schwefelsäure löst sich langsam auf, bald aber entsteht eine Trübung und es scheidet sich an der Oberfläche ein dickes Oel aus, das nach mehrstündigem Stehen in der Kältemischung zu einer compacten Krystallmasse erstarrt; man trennt sie von der schwefelsauren Flüssigkeit, wäscht zunächst mit Eiswasser, dann mit wenig kaltem Alkohol, krystallisirt die Krystalle aus heissem Alkohol um und trocknet sie nach dem Abpressen zwischen Papier einige Stunden über Schwefelsäure.

II. Darstellung.

Ausgangsmaterialien: Monochloraldehydalkoholat (S. 152), entwässerte Oxalsäure (siehe unten).

225 ccm Monochloraldehydalkoholat werden mit 91 g entwässerter Oxalsäure in einen Rundkolben gebracht und im Oelbade allmählich auf 150° erhitzt. Der Kolben ist mit einem schräg aufwärts stehenden Kühler und dieser mit einem abwärts gerichteten verbunden. Den ersten erhitzt man mit Wasserdampf, durch den zweiten leitet man kaltes Wasser.

Aus dem Destillationsprodukt werden durch zweimalige Fractionirung 157 g rohes Monochloraldehydhydrat erhalten.

Wie nach Darstellung I. wird dieses rohe Monochloraldehydhydrat durch Schwefelsäure in die polymere Modification übergeführt.

Vorgang.

Die Bildung von Monochloracetaldehyd aus Chloracetal oder Monochloraldehydalkoholat und entwässerter Oxalsäure erfolgt in beiden Fällen unter Bildung von Oxalsäurediäthylester im Sinne folgender Gleichungen:

$$1)\quad \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH{<}\begin{array}{l}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{array} \end{array} + \begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array} = \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHO \end{array} + H_2O.$$

Monochloracetal. Oxalsäure. Oxalsäurediäthylester. Monochloraldehyd.

$$2)\quad 2\,CH_2ClCH{<}\begin{array}{l}OH\\OC_2H_5\end{array} + \begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array} = \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + 2\,CH_2Cl.CHO + 2\,H_2O.$$

Monochloraldehydalkoholat. Oxalsäure. Oxalsäurediäthylester. Monochloraldehyd.

Das Destillat besteht aus einer Mischung von Chloracetaldehyd und Wasser, während Oxalsäureäthylester im Destillationsgefäss zurückbleibt. Aus der Mischung von Chloracetaldehyd und Wasser das Hydrat des Aldehyds rein darzustellen, ist nur unter grossen Verlusten möglich, desshalb wird die Ueberführung in die polymere Modification mit concentrirter Schwefelsäure vorgenommen.

Prüfung.

Das krystallisirte Polymere des Monochloracetaldehyds bilde feine Nadeln, die bei 87—87,5° (corrigirt) schmelzen, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether und heissem Alkohol sind.

Bei der Destillation zerfällt diese Modification ebenso, wie die amorphe unter Bildung des flüssigen Chloracetaldehyds. (Vgl. S. 128.)

Chloracetal, $C_6H_{13}ClO_2 = 152{,}11$.

$CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2$.

Litteratur: Lieben, Liebig's Ann. 1857, **104**, 114; 1868, **146**, 193; Paternò u. Mazzara, Berichte 1873, **6**, 1202; Natterer, Monatshefte 1882, **3**, 444; 1884, **5**, 497; Klien, Jahresber. **1876**, 336; Fritsch, Habilitationsschrift, Marburg 1893, S. 14.

I. Darstellung.

Ausgangsmaterialien: Dichloräther (S. 121); Natrium; absoluter Alkohol.

84 g in Scheiben geschnittenes Natrium werden in 1 l käuflichen absoluten Alkohols, der sich in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befindet, allmählich eingetragen und dann noch kurze Zeit bis zum Verschwinden des Metalls auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Erkalten stellt man den Kolben in Eiswasser und lässt unter Umschütteln aus einem Tropftrichter 500 g Dichloräther eintropfen. Es findet sofort Abscheidung von Chlorcalcium statt, und der scharfe Geruch des Dichloräthers verwandelt sich in einen angenehm erfrischenden. Nachdem aller Dichloräther ein-

getragen ist, erhitzt man 6 Stunden lang im Wasserbade am Rückflusskühler, um die Reaction zu vollenden und behandelt die erkaltete Mischung mit Wasser. Das hierbei abgeschiedene braungelb gefärbte Oel kocht man 5 Stunden mit concentrirter wässeriger Kalilauge am Rückflusskühler, trennt es im Scheidetrichter von der alkalischen Flüssigkeit und wäscht es mit Wasser und Chlorcalciumlösung, um es vom Alkohol zu befreien. Man trocknet es mit Chlorcalcium und fractionirt, wobei die Hauptmenge zwischen 156 und 160° übergeht. Die Ausbeute beträgt 400 g Monochloracetal.

Vorgang.

$$CH_2Cl.CH<^{OC_2H_5}_{Cl} + NaOC_2H_5 = CH_2Cl.CH<^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} + NaCl.$$

II. Darstellung.

Eine dreifach tubulirte Woulff'sche Flasche wird mit 1 l Alkohol (99%) beschickt. In die Tuben werden mittelst Stopfen ein Chlorzuleitungsrohr, ein Thermometer und ein Luftkühlrohr eingesetzt und der ganze Apparat in ein Kühlgefäss gestellt. Letzteres ist mit continuirlichem Wasserzufluss und -Abfluss versehen. Nun leitet man solange Chlor in den Alkohol ein, bis das spec. Gew. der Flüssigkeit 1,028 bei 25° beträgt. Hierzu braucht man ca. 450 g Chlor. Die chlorirte Flüssigkeit wird mit ½ l Alkohol vermischt und 3 Stunden am Rückflusskühler auf etwa 70° erhitzt. Zum Chlorirungsprodukt werden nun Marmorstücke gegeben und nach 24stündigem Stehen so lange Schlemmkreide zugesetzt, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt. Unter fortwährendem Umschütteln lässt man aus einem Trichter Wasser zutropfen und destillirt schliesslich das Gemisch mit Wasserdampf so lange, bis keine Oeltropfen mehr übergehen. In dem Destillate wird das Chloracetal durch Wasserzusatz abgeschieden. Die Oelschicht wird von der wässerigen Flüssigkeit im Scheidetrichter getrennt und letztere mit Kochsalz gesättigt. Hierdurch wird noch eine kleine Quantität Oel gewonnen.

Das so erhaltene Chlorirungsprodukt wird der fractionirten Destillation unterworfen. Hierbei erhält man 235 g einer Flüssigkeit vom Siedepunkt 153—180°. Aus letzterer wird durch nochmalige Destillation das Monochloracetal rein erhalten.

Die Ausbeute an Monochloracetal beträgt ungefähr 200 g.

Vorgang.

$$3\,C_2H_6O + 2\,Cl_2 = CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2 + 3\,HCl + H_2O.$$

Prüfung.

Monochloracetal bilde eine wasserhelle, farblose Flüssigkeit von angenehmem, erfrischendem Geruch, die bei 156,8° siede und bei 15° das spec. Gew. 1,026 habe.

Dichloracetal, $C_6H_{12}Cl_2O_2 = 186{,}5$.

$CHCl_2.CH(OC_2H_5)_2$.

Litteratur: Lieben, Liebig's Ann. 1857, **104**, 114; Jacobsen, Berichte 1871, **4**, 217; Pinner, Berichte 1872, **5**, 148; Paternò, Liebig's Ann. 1869, **150**, 255; Fritsch, Habilitationsschrift, Marburg 1893, S. 23.

Ausgangsmaterial: Alkohol von 99 % Gehalt.

Darstellung.

Eine dreifach tubulirte Woulff'sche Flasche wird mit 1 l käuflichem absolutem Alkohol beschickt. In den drei Tuben werden durch Stopfen ein Gaszuleitungsrohr, ein Thermometer und ein Luftkühlrohr befestigt. Der so hergerichtete Apparat wird in ein Kühlgefäss gebracht. Letzteres ist mit continuirlichem Wasserzulauf und -Ablauf versehen. Nun leitet man in den Alkohol das mit Hülfe von 4 ½ kg Braunstein entwickelte Chlor. Die chlorirte Flüssigkeit wird mit dem doppelten Volumen Alkohol gemischt und am Rückflusskühler 3 Stunden auf etwa 60° erhitzt. Hierbei entweicht ein Theil der Salzsäure. Die noch vorhandene Salzsäure wird nach dem Erkalten durch Marmorstückchen entfernt. Nun scheidet man das Oel durch Wasserzusatz ab, trennt es durch den Scheidetrichter von der wässerigen Flüssigkeit und fractionirt. Hierbei geht das Dichloracetal zwischen 178—185° über.

Die Ausbeute an Dichloracetal beträgt aus 1 l Alkohol 950 g Dichloracetal.

Vorgang.

1) $3\,C_2H_6O + 2\,Cl_2 = CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2 + 3\,HCl + H_2O$.

2) $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2 + Cl_2 = CHCl_2.CH(OC_2H_5)_2 + HCl$.

Prüfung.

Dichloracetal bilde eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 183—184° und besitze das spec. Gew. 1,1383 bei 14°.

Bromacetal, $C_6H_{13}O_2Br = 196{,}5$.

$$\overset{Br}{CH_2}.CH{<}\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}.$$

Litteratur: Pinner, Berichte 1872, **5**, 150; Wislicenus, Liebig's Ann. 1878, **192**, 112; E. Fischer u. Landsteiner, Berichte 1892, **25**, 2551.

Ausgangsmaterialien: Acetal; Brom; gefälltes Calciumcarbonat.

Requisiten: Eis.

Darstellung.

Man mischt in einem Kolben 100 g Acetal mit 42 g reinem gefälltem Calciumcarbonat, kühlt gut in Eiswasser ab und lässt zu dem Gemenge 45 ccm Brom zutropfen. Sobald die Kohlensäure-entwickelung aufhört, giebt man das Reactionsprodukt in Wasser, wäscht mit Sodalösung und fractionirt. Der von 160—180° übergehende Theil liefert bei weiterer Fractionirung reines Monobromacetal. Für die weitere Verarbeitung auf Bromaldehyd sind die zwischen 164 und 172° siedenden Fractionen rein genug. Die Ausbeute an diesem Produkte beträgt ca. 50 g.

Vorgang.

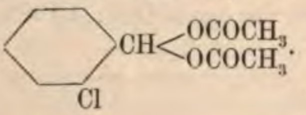
$$C_2H_4.(OC_2H_5)_2 + 2\,Br = C_2H_3Br(OC_2H_5) + HBr.$$

Da die entstehende Bromwasserstoffsäure auf das Bromacetal sehr energisch einwirkt, ist es angezeigt, dieselbe durch Zusatz einer Base unschädlich zu machen. Die Ausbeute wird dadurch im Verhältniss zu dem älteren Verfahren von Pinner, wo die Bromwasserstoffsäure im Reactionsprodukt zurückgehalten wird, verdoppelt.

Prüfung.

Monobromacetal ist eine farblose, in reinem Zustande nicht unangenehm riechende, bei 170° unter theilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit, die bei der Destillation Bromwasserstoff abspaltet und dann einen stechenden Geruch hat. Es ist schwerer als Wasser und darin unlöslich. Durch Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure geht es in Bromaldehyd (S. 128) über.

Acetal des Ortho-Chlorbenzaldehyds, $C_{11}H_{11}ClO_4 = 241{,}9$.



Litteratur: E. Erdmann u. Schwechten, Liebig's Ann. 1890, **260**, 61.

Ausgangsmaterialien: o-Chlorbenzaldehyd (s. S. 137); Essigsäureanhydrid Natriumacetat.

Darstellung.

5 g o-Chlorbenzaldehyd werden mit 10 g Essigsäureanhydrid und 3 g geschmolzenem und gepulvertem Natriumacetat 3 Stunden lang gekocht. Das Reactionsprodukt versetzt man mit heissem

Wasser und reinigt die nach kurzer Zeit abgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Chloroform.

Vorgang.

$$C_6H_4{<}{Cl \atop COH} + {CH_3.CO \atop CH_3.CO}{>}O = C_6H_4.Cl.CH{<}{OCOCH_3 \atop OCOCH_3}.$$

Prüfung.

Das Acetal des o-Chlorbenzaldehyds krystallisire in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 205—206°. Beim Kochen mit verdünnter Sodalösung spaltet es sich in Essigsäure und o-Chlorbenzaldehyd, der an seinem charakteristischen Geruch leicht erkennbar ist.

III. Einfache Ketone.

Monochloraceton, $C_3H_5OCl = 92,2$.

CH_3-CO-CH_2Cl.

Synonymon: (Chlorpropanon).

Litteratur: Riche, Liebig's Ann. 1859, **112**, 321; Linnemann, Liebig's Ann. 1865, **134**, 171; 1866, **138**, 122; Henry, Berichte 1872, **5**, 190; Mulder, Berichte 1872, **5**, 1010; Barbaglia, Berichte 1873, **6**, 320; Fritsch, D. P. 69039, Habilitationsschrift, Marburg 1893, S. 59.

Ausgangsmaterialien: Aceton, Chlor.

Darstellung.

Eine vierfach tubulirte Woulff'sche Flasche wird mit 500 g Aceton vom Siedepunkt 56—58° und 125 g Marmor beschickt. In die vier Tuben befestigt man mittelst Stopfen ein Chlorzuleitungsrohr (s. S. 23), ein Thermometer, einen Tropftrichter und einen Vorstoss für einen Rückflusskühler. Der so hergerichtete Apparat wird in ein Kühlgefäss eingestellt, welches mit continuirlichem Wasserzufluss und -abfluss eingerichtet ist. Nun leitet man einen mässigen Chlorstrom ein und lässt gleichzeitig sehr langsam 315 ccm Wasser zutropfen. Die Temperatur darf dabei nicht über 30° steigen, aber auch nicht unter 10° sinken.

Der Chlorstrom wird abgestellt wenn nur noch wenige Stücke Marmor vorhanden sind; dann lässt man das Chlorirungsprodukt bei etwa 40° einige Stunden stehen, bis die Kohlensäureentwickelung beendigt ist. Während dieser Zeit ist darauf zu achten, dass immer noch Marmor in der Flasche vorhanden ist; sollte er nahezu aufgebraucht sein, so giebt man noch einige Stücke zu dem Chlorirungsprodukt. Nach beendeter Kohlensäureentwickelung giesst man von dem unveränderten Marmor ab und trennt beide Schichten durch den Scheidetrichter. Die obere Schicht enthält das Monochloraceton nebst überschüssigem Aceton, die untere im Wesentlichen eine concentrirte Chlorcalciumlösung, nur sehr wenig Monochloraceton und den kleineren Theil des unverbrauchten Acetons.

Aus dem rohen Monochloraceton erhält man durch fractionirte Destillation das reine Monochloraceton als Flüssigkeit, welche von 118—120° siedet. Der Nachlauf bildet ein Gemisch von Mono- und Dichloraceton und kann auf Pentachloraceton (S. 165) verarbeitet werden.

Vorgang.

$$2\,CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + 2\,Cl_2 + CaCO_3 = 2\,CH_3.CO.CH_2Cl + CaCl_2 + H_2O + CO_2.$$

Der Zusatz von Marmor hat den Zweck, die condensirende Wirkung der entstehenden Salzsäure zu verhindern; durch das zutropfende Wasser wird das Chlorcalcium in Lösung gebracht. Die gesammte Menge Wasser darf nicht von vornherein auf einmal zugesetzt werden, da sonst das Chlor, besonders bei starker Abkühlung, lange Zeit ganz ohne Kohlensäureentwickelung absorbirt wird. Lässt man das Gefäss dann einige Zeit stehen, so tritt die Reaction plötzlich sehr stürmisch ein.

Ist durch den Tropftrichter ja einmal zu viel Wasser eingeflossen, was an der durch Chlor bewirkten Gelbfärbung der Flüssigkeit erkennbar ist, so stellt man das Kühlwasser ab. Nach kurzer Zeit steigt dann die Temperatur im Chlorirungsapparat und bei etwa 25° tritt Entfärbung ein. Bei der Chlorirung selbst kann die Temperatur zwischen 10—30° liegen.

Prüfung.

Monochloraceton bilde eine farblose Flüssigkeit von heftigem zu Thränen reizendem Geruch, welche bei 119° siede. Das spec. Gew. desselben beträgt bei 15° 1,154.

Symmetrisches Dichloraceton, $C_3H_4Cl_2O = 127,6$.

$CH_2Cl.CO.CH_2Cl$.

Synonymon: (1-3-Dichlorpropanon).

Litteratur: Glutz u. Fischer, Jahresb. **1871**, 531; Markownikow, Journ. russ. chem. Ges. 1873, **5**, 314; Völker, Liebig's Ann. 1878, **192**, 93; Hörmann, Berichte 1880, **13**, 1707; Markownikow, Liebig's Ann. 1881, **208**, 353; Grimaux u. Adam, Bulletin 1881, **36**, 19; Henry, Jahresber. **1882**, 439; Cloëz, Ann. chim. phys. 1886, [6] **9**, 168; Erlenbach, Liebig's Ann. 1892, **269**, 46; Otto u. Tröger, Berichte 1892, **25**, 3423, Anm. 2.

Ausgangsmaterialien: Dichlorhydrin (S. 96), Kaliumdichromat.

Darstellung (Erlenbach).

In einen Kolben von 1 l Inhalt bringt man 100 g Dichlorhydrin und auf einmal 80 g sehr fein gepulvertes Kaliumdichromat.

Zu dem Gemisch wird im Laufe eines Tages eine kalte Mischung von 65 ccm concentrirter Schwefelsäure mit 150 ccm Wasser in kleinen Portionen hinzugegeben, wobei der in Eiswasser gut gekühlte Kolbeninhalt häufig und kräftig umgeschüttelt wird. Anfänglich wird fast die ganze Chromsäure nur zur Bildung von Dichloraceton verwendet, erst gegen Ende der Reaction bilden sich grössere Mengen Kohlensäure. Es ist nicht rathsam, das Gemisch über Nacht stehen zu lassen, wenn noch unangegriffenes Kaliumdichromat vorhanden ist; lässt sich dieses nicht mehr ganz zur Reaction bringen, so reducirt man den unveränderten Rest durch langsamen Zusatz von Alkohol unter kräftigem Umschütteln. Man lässt dann das Ganze über Nacht stehen, hebt die auf der Chromalaunlösung schwimmende Oelschicht ab und schüttelt die wässerige Lösung 3—4mal mit Aether aus. Das abgehobene und nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Oel wird mit der 1½—2fachen Menge einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron geschüttelt, wobei sich die Oelschicht bedeutend vermindert und eine starke Wärmeentwickelung eintritt. Hat sich die Flüssigkeit auf 30—35° abgekühlt, so hebt man das unveränderte Dichlorhydrin ab, zieht wieder 3—4mal mit Aether aus und stellt das Gefäss in Eis. Nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation und die Flüssigkeit erstarrt zu einem Krystallbrei, der abgesaugt und mit wenig Wasser nachgewaschen wird. Man erwärmt die Krystalle dann in einem Kolben mit verdünnter Schwefelsäure am Rückflusskühler, und lässt, wenn keine schweflige Säure mehr entweicht, auf ca. 30° erkalten. Von dem am Boden sich ansammelnden Oel wird abgegossen und die Flüssigkeit einige Male mit Aether ausgezogen. Die Aetherauszüge werden mit dem abgeschiedenen Dichloraceton vereinigt, mit Chlorcalcium entwässert, der Aether abdestillirt und das Dichloraceton für sich destillirt, wobei alles bei 172° übergeht.

Die von den Krystallen der Natriumdisulfitverbindung abgesaugte Flüssigkeit, welche noch etwas Doppelverbindung gelöst enthält, wird mit dem halben Volumen kalter 50%iger Schwefelsäure nach und nach versetzt und am Rückflusskühler erwärmt, bis die schweflige Säure entwichen ist, dann wird das Dichloraceton mit Wasserdampf überdestillirt, das Destillat mit kohlensaurem Natron neutralisirt, mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium entwässert und der Rückstand nach dem Abdestilliren des Aethers für sich destillirt.

Die ätherischen Auszüge, welche das unangegriffene Dichlorhydrin enthalten, werden zur Wiedergewinnung desselben mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, entwässert, der Aether abdestillirt und der Rückstand fractionirt.

Von 300 g Dichlorhydrin werden 160 g nach der Oxydation zurückgewonnen. Die 140 g, welche oxydirt sind, geben 80 g reines Dichloraceton (67 g aus der krystallisirten Bisulfitverbindung und 13 g aus der Mutterlauge), d. i. eine Ausbeute von ca. 57% vom Gewicht des in Reaction getretenen Dichlorhydrins (Erlenbach); Otto und Tröger erhielten nur 16% von dem angewandten Dichlorhydrin.

Vorgang.

$$CH_2Cl.CH(OH).CH_2Cl + O = CH_2Cl.CO.CH_2Cl + H_2O.$$

Prüfung.

Das symmetrische Dichloraceton bilde äusserst heftig riechende Nadeln oder rhombische Tafeln, die bei 45° schmelzen und bei 172,5° sieden. Schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Pentachloraceton, $C_3Cl_5HO = 229,7$.

$$CCl_3\text{-}CO\text{-}CHCl_2.$$

Synonymon: (Pentachlorpropanon).

Litteratur: Plantamour, Berz. Jahresber. 1847, **26**, 429; St. Cloëz, Liebig's Ann. 1859, **111**, 180; Städeler, Liebig's Ann. 1859, **111**, 293; Fritsch, Habilitationsschrift, Marburg 1893, S. 65.

Ausgangsmaterial: Monochloraceton oder ein Gemisch von Mono- und Dichloraceton (S. 162).

Darstellung.

400 g des Gemenges von Mono- und Dichloraceton werden in einem mit langem Luftkühlrohr versehenen Kolben im direkten Sonnenlicht mit trockenem Chlor behandelt; anfangs tritt Selbsterwärmung ein, späterhin wird die Einwirkung des Chlors durch Erhitzen des Kolbens im siedenden Wasserbade unterstützt. Die Chlorirung unterbricht man, wenn anscheinend kein Chlor mehr aufgenommen wird.

Bei der fractionirten Destillation geht der Touptheil zwischen 190° und 210° über. Die Fraction 190—195° enthält das Pentachloraceton vom spec. Gew. 1,69.

Die Ausbeute an Pentachloraceton beträgt gegen 200 g.

Vorgang.

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + 5\,Cl_2 = CCl_3\text{-}CO\text{-}CHCl_2 + 5\,HCl.$$

Prüfung.

Pentachloraceton bilde eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 190—195°. Sein spec. Gew. beträgt bei 15° 1,69. Der Geruch des Pentachloracetons ist dem des Chlorals ähnlich.

Schüttle 10 ccm Pentachloraceton mit 30 ccm verdünnter Natronlauge. Es entsteht Chloroform, welches durch Geruch und Siedepunkt erkennbar ist.

Diäthylketon, $C_5H_{10}O = 85{,}8$.

C_2H_5-CO-C_2H_5.

Synonyma: Propion (Pentan-3-on).

Litteratur: Morley, Liebig's Ann. 1851, **78**, 187; Freund, Liebig's Ann. 1861, **118**, 1; Wanklyn, Liebig's Ann. 1866, **140**, 211; Chapman u. Smith, Jahresber. **1867**, 452; Geuther u. Wackenroder, Zeitschr. f. Chem. **1867**, 709; Wagner u. Saytzew, Liebig's Ann. 1875, **179**, 322; Bouchardat, Compt. rend. 1881, **93**, 316; Jahresber. **1881**, 389; Hamonet, Bulletin 1888, **50**, 356; Centralblatt **1888**, 1433; Dünschmann u. Pechmann, Liebig's Ann. 1891, **261**, 183.

Ausgangsmaterialien: Propionylchlorid, wasserfreies Eisenchlorid (s. Erdmann, Anleitung, S. 62).

Darstellung.

Ein erwärmter trockener Kolben von $^1/_4$ l Inhalt wird mit 160 g wasserfreiem Eisenchlorid beschickt. Dazu giesst man 100 g Propionylchlorid und verbindet sofort mit einem Rückflusskühler. Von selbst beginnt sogleich eine lebhafte Entwickelung von Salzsäure, welche man, wenn sie zu heftig wird, durch Abkühlen des Kolbens mässigt. Lässt zum Schluss die Reaction nach, so schüttelt man den Kolben und erwärmt ihn auf ca. 60°. Nachdem man ungefähr ein Molekül Salzsäure aus zwei Molekülen Propionylchlorid erhalten hat, findet eine ziemlich lebhafte Entwickelung von Kohlensäure statt, was man daran erkennt, dass das Gas nicht mehr von Wasser aufgenommen wird. Jetzt unterbricht man die Reaction, kühlt den Kolben gut ab und giesst die zähe Flüssigkeit allmählich in Eiswasser. Das Reactionsprodukt sinkt zuerst in dem Wasser zu Boden, aber bald wird es durch Kohlensäure- und Salzsäureblasen an die Oberfläche getrieben. Nach Aufhören der Reaction trennt man das Oel im Scheidetrichter von der wässerigen Flüssigkeit, wäscht es mit Wasser und unterwirft es der Destillation. Sogleich zu Anfang dieser Operation geht ein auf Wasser schwimmendes Oel von sehr angenehmem Geruch über. Dasselbe wird über Chlorcalcium getrocknet.

Die Ausbeute beträgt bei gut geleiteter Ausführung 34 % der Theorie.

Vorgang.

Unter dem Einflusse des wasserfreien Eisenchlorids condensirt sich das Propionylchlorid zu Propionylpropionsäurechlorid:

$$2\,CH_3.CH_2.COCl = CH_3.CH_2.CO.CH\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown COCl\end{matrix} + HCl.$$

Dieses Chlorid zerfällt durch Wasser in Salzsäure, Kohlensäure und Diäthylketon.

Man erhält bei dieser Darstellung noch höher siedende Fractionen,

ausserdem entzieht sich ein Theil des Propionylchlorids der Reaction und findet sich in der wässerigen Flüssigkeit als Propionsäure.

Prüfung.

Diäthylketon bilde eine farblose Flüssigkeit, welche bei 102,7° bei 760 mm Druck siede und bei 0°/4° das spec. Gew. 0,8335 besitze. Liefert mit Salpetersäure Dinitroäthan. Bei der Oxydation mit CrO_3 entstehen Essig- und Propionsäure. Bei der Behandlung mit Natrium in Gegenwart von Wasser geht das Diäthylketon in das Pinakon $C_{10}H_{20}(OH)_2$ und Diäthylcarbinol über.

Benzalaceton, $C_{10}H_{10}O = 145,7$.

$CH_3\text{-}CO\text{-}CH{=}CH.C_6H_5$.

Synonyma: Benzylidenaceton, Cinnamylmethylketon, Acetcinnamon, Zimmtsäuremethylketon (1-Phenyl-2-buten-3-on).

Litteratur: Engler u. Leist, Berichte 1873, **6**, 254, 257; Claisen u. Claparède, Berichte 1881, **14**, 2461; Schmidt, Berichte 1881, **14**, 1461; Claisen u. Ponder, Liebig's Ann. 1884, **223**, 139.

Ausgangsmaterialien: Benzaldehyd, Aceton, kohlensäurefreies Natronhydrat.

Darstellung.

In einer Flasche von 3 l Inhalt werden 20 g Benzaldehyd und 40 g Aceton mit 1800 ccm Wasser gut durchgeschüttelt. Zu der nicht ganz klaren Mischung fügt man 20 ccm einer 10 %igen Natronlauge, welche vollkommen kohlensäurefrei sein muss. Alsbald trübt sich die Flüssigkeit milchig durch Ausscheidung von Oeltröpfchen, welche sich allmählich zu einer unteren öligen Schicht von hellgelber Farbe vereinigen. Nach drei- bis viertägiger Einwirkung schüttelt man mit Aether aus und trocknet den Auszug über Chlorcalcium. Das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Oel reinigt man durch ein- oder zweimalige Fractionirung im Vacuum.

Bei 25 mm Druck destillirt das Benzalaceton zwischen 151 bis 153° über und erstarrt bald zu einer fast farblosen, krystallinischen Masse.

Vorgang.

$$C_6H_5.CHO + CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 = C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}CH_3 + H_2O.$$

Prüfung.

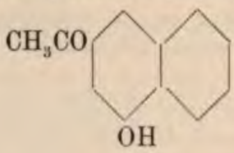
Benzalaceton bilde bei langsamer Krystallisation stark glänzende, dicke quadratische Tafeln mit diagonaler Streifung und an-

scheinend rechtwinkelig aufgesetzten Seitenflächen, welche bei 41 bis 42° schmelzen. Es besitzt einen angenehmen an Cumarin und Rhabarber erinnernden Geruch; auf empfindlichen Stellen der Haut bewirkt es ein unangenehmes Brennen und Jucken. Unter gewöhnlichem Druck siedet der Körper bei 260—262° ohne merkliche Zersetzung. Er löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther und in Wasser.

Behandle einige Krystalle mit concentrirter Schwefelsäure. Sie lösen sich mit dunkelorangerother Färbung auf. Auf Zusatz von Wasser wird die Lösung farblos.

Schüttle 1 g geschmolzenes Benzalaceton mit 5 ccm Natriumdisulfitlösung. Unter Erwärmung bildet sich die krystallinische Doppelverbindung.

3-Aceto-1-naphtol, $C_{12}H_{10}O_2 = 185,6$.



Synonymon: Ketonaphtol.

Litteratur: Erdmann, Liebig's Ann. 1889, **254**, 197; Erdmann u. Henke, Liebig's Ann. 1893, **275**, 291.

Ausgangsmaterialien: β-Benzallävulinsäure (siehe unten), salzsaures Hydroxylamin.

Darstellung.

Man beschickt kleine Retorten mit je 20 g trockener β-Benzallävulinsäure und erhitzt sie nach einander rasch auf freier Flamme. Die Säure schmilzt und geräth in ein lebhaftes Sieden, indem sich Wasser und Kohlensäure gasförmig verflüchtigen und bald auch ein helles, beim Erkalten grösstentheils krystallinisch erstarrendes Oel übergeht. Man sammelt die Destillate in einer möglichst grossen Vorlage (2 l), da sonst Verluste entstehen, indem die gasförmigen Produkte die flüssigen bezw. festen in Form eines dicken, weissen, zum Husten reizenden Qualmes mit sich fortreissen. Das gesammelte Produkt von 15 Destillationen versetzt man mit viel sehr verdünnter Natronlauge und Aether, wobei es leicht in Lösung geht, trennt die alkalische Flüssigkeit von dem Aether und fällt das Acetonaphtolnatrium durch Eintragen von Kochsalz. Der gelbe krystallinische Niederschlag wird abgesaugt und in heissem Wasser gelöst. In das Filtrat leitet man einen kräftigen Kohlensäurestrom ein, wodurch das 3-Aceto-1-naphtol krystallinisch gefällt wird. Ausbeute gegen

100 g. Zur Reinigung führt man das Acetonaphtol in sein Oxim über und zersetzt dieses dann mit Salzsäure. Man verfährt dazu folgendermaassen:

Man bringt 20 g Acetonaphtol mit 4 l heissem Wasser und 6,2 g Aetzkali in Lösung und giebt eine Lösung von 9,2 g salzsaurem Hydroxylamin in 400 ccm Wasser unter Umschütteln zu. Es scheidet sich zunächst unverändertes Acetonaphtol in feinen Kryställchen ab, nach halbstündigem schwachen Sieden ist jedoch diese Ausscheidung wieder verschwunden und bis auf ein ganz geringes dunkel gefärbtes schmieriges Sediment ist alles klar in Lösung gegangen. Zu der filtrirten Lösung giebt man 20 ccm concentrirte Salzsäure hinzu und kocht auf; beim Erkalten scheidet sich das 3-Aceto-1-naphtol vollkommen frei von Verunreinigungen in fast farblosen Prismen ab.

Vorgang.

$$C_{12}H_{12}O_3 = C_{12}H_{10}O_2 + H_2O.$$

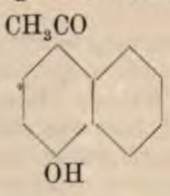
Bei der Destillation von β-Benzallävulinsäure hinterbleibt nur ein geringer kohliger Rückstand, der sich aber beträchtlich vermehrt, sobald man zu langsam destillirt, so dass der Gasstrom die Destillationsprodukte nicht schnell genug aus dem Fractionirkolben entführen kann. Durch Kohlensäureabspaltung bilden sich ketonartige Verbindungen, die dem Destillat durch Behandlung mit Aether entzogen werden.

Führt man das rohe Acetonaphtol in sein öliges Oxim über und kocht dieses dann mit Salzsäure, so fällt nur das 3-Aceto-1-naphtol aus, während die verunreinigenden Ketone als Oximhydrochlorate gelöst bleiben.

Prüfung.

3-Aceto-1-naphtol bildet lange, derbe, gelbliche Nadeln oder Prismen, die bei 173—174° schmelzen, sich in Eisessig und in Alkohol leicht, in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln, auch in Benzol ziemlich schwer lösen. Die in der Kälte grünliche Lösung in Benzol wird beim Erhitzen goldgelb. In heissem Wasser ist es sehr schwer mit schwach gelber Farbe löslich. Durch Zugabe von etwas ätzendem Alkali wird die Lösung intensiv goldgelb. Die wässerige oder schwach alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid beim Erwärmen einen flockigen Niederschlag. Das Oxim des 3-Aceto-1-naphtols ist in festem Zustande noch nicht erhalten worden. 3-Aceto-1-naphtolnatrium scheidet sich aus der intensiv goldgelben alkalischen Lösung des Acetonaphtols auf Zusatz von Chlornatriumlösung oder Natronlauge in gelben, starken wasserhaltigen Blättchen ab. Seine wässerige Lösung giebt mit 1-4-Diazonaphtalinsulfosäure eine intensiv bordeaurothe Färbung (α-Naphtolreaction), mit Chinonchlorimid eine vergängliche, prachtvoll blaue Färbung (Indophenolreaction).

4-Aceto-1-naphtol, $C_{12}H_{10}O_2 = 185,6.$



Litteratur: Witt, Berichte 1888, **21**, 322; Erdmann, Berichte 1888, **21**, 635.

Ausgangsmaterialien: α-Naphtol, Eisessig, wasserfreies Chlorzink.

Darstellung.

Man kocht 100 g α-Naphtol, 100 g Eisessig und 100 g Chlorzink eine Stunde lang in einer Retorte am Rückflusskühler. Dann destillirt man den grössten Theil des Eisessigs ab und giesst den Rückstand in Wasser. Das ausgefallene Produkt löst man in viel sehr verdünnter heisser Natronlauge, wobei viel theeriger Farbstoff zurückbleibt, und trägt in das gelbe alkalische Filtrat pro Liter etwa 250 g festes Kochsalz ein. Das gefällte Acetonaphtolnatrium wird abgesaugt, in heissem Wasser gelöst und durch Einleiten von Kohlensäure zerlegt. Das ausgefallene Acetonaphtol krystallisirt man aus Alkohol um.

Vorgang.

$$C_{10}H_7OH + CH_3COOH = CH_3CO\text{-}C_{10}H_6\text{-}OH + H_2O.$$

Prüfung.

4-Aceto-1-naphtol krystallisirt in sechsseitigen, ganz blassgrünen Prismen, die bei 103° schmelzen, sich in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer lösen und in Benzol ganz ausserordentlich löslich sind. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit orangegelber Farbe und wird durch Wasser unverändert wieder ausgefällt. In Alkalien löst sich das 4-Aceto-1-naphtol mit rein gelber Farbe, beim Erkalten der Lösung krystallisiren die entsprechenden Alkalisalze in langen citronengelben Nadeln. Durch Kochsalzlösung werden die Alkalisalze des 4-Aceto-1-naphtols selbst aus siedenden alkalischen Lösungen fast völlig ausgefällt. Kohlensäure zersetzt die Alkalisalze des Acetonaphtols. Die Lösung des Acetonaphtolnatriums giebt mit Diazoverbindungen Farbstoffe (Orthooxyazofarben?), die gelber sind als die des α-Naphtols.

Benzophenon, $C_{13}H_{10}O = 181,6$.

C_6H_5-CO-C_6H_5.

Synonymon: Benzoylbenzol.

Litteratur: Peligot, Liebig's Ann. 1834, **12**, 41; Chancel, Liebig's Ann. 1849, **72**, 279; Otto, Berichte 1870, **3**, 197; Kollarits u. Merz, Zeitschr. f. Chem. **1871**, 705; Zincke, Liebig's Ann. 1871, **159**, 377; Kollarits u. Merz, Berichte 1873, **6**, 538; Grucarevic u. Merz, Berichte 1873, **6**, 1243; Friedel, Crafts u. Ador, Berichte 1877, **10**, 1854; Friedel u. Crafts, Ann. chim. phys. 1884, [6] **1**, 518.

Ausgangsmaterialien: Benzol, Chlorkohlenoxyd (siehe unten), Aluminiumchlorid (wasserfrei).

Darstellung.

Ein mit 200 g Benzol beschickter Kolben wird so weit abgekühlt, dass ein Theil des Benzols krystallisirt. Nun leitet man so lange einen schnellen Strom von Chlorkohlenoxyd ein, bis das Gewicht des Benzols um 110 g zugenommen hat, nimmt den Kolben aus der Kältemischung und fügt bei gewöhnlicher Temperatur 72 g Aluminiumchlorid in kleinen Mengen viertelstündlich zu. Die Reaction beginnt sofort und findet ohne grosse Wärmeentwickelung statt, indem ein regelmässiger Salzsäurestrom sich entwickelt. Um möglichst wenig Chlorkohlenoxyd durch die Salzsäureentwickelung zu verlieren, kühlt man von Zeit zu Zeit durch Eiswasser ab, darf aber die Temperatur nicht auf 0° oder etwas darüber sinken lassen, da sonst die Reaction aufhört. Nach 20stündiger Einwirkung der Substanzen auf einander ist die Reaction vollendet und die Zugabe einer neuen Portion Aluminiumchlorid bringt jetzt keine Salzsäureentwickelung mehr hervor. Das Reactionsprodukt wird zuerst mit Wasser behandelt, dann mit Pottaschelösung gewaschen und das Benzol abdestillirt. Der Rückstand wird der fractionirten Destillation unterworfen. Man erhält hierbei ca. 72,5 g Destillat, welches zwischen 290—315° übergeht und fast ausschliesslich aus Benzophenon besteht.

Aus diesem Rohprodukt kann durch weitere Fractionirung das Benzophenon leicht rein erhalten werden. Das so erhaltene Benzophenon bleibt einige Zeit flüssig, beim Stehen bilden sich grosse Krystalle, die man von der Mutterlauge trennt. Diese Krystalle schmelzen meist bei 48°, mitunter bestehen sie aber auch aus der bei 26° schmelzenden labilen Modification des Benzophenons, welche durch Berührung mit einem der gewöhnlichen Modification angehörenden Krystall sich in diese verwandelt. Die flüssig gebliebenen Antheile geben bei nochmaliger Fractionirung weitere Mengen des krystallisirten Benzophenons.

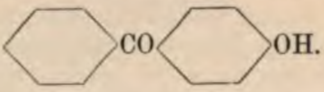
Vorgang.

$$C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5\text{-}COCl + HCl.$$
$$C_6H_5\text{-}COCl + C_6H_6 = C_6H_5\text{-}CO\text{-}C_6H_5 + HCl.$$

Prüfung.

Benzophenon bilde grosse rhombische Prismen vom Schmelzpunkt 48—48,5° und vom Siedepunkt 303—306°. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Durchleiten von Benzophenondämpfen durch ein hell rothglühendes Rohr entstehen: Benzol, Diphenyl, p-Diphenylbenzol, Kohlenoxyd und Wasserstoff. Beim Erhitzen mit Kalikalk auf 260° zerfällt Benzophenon in Benzol und Benzoësäure.

Para-Oxybenzophenon, $C_{13}H_{10}O_2 = 197,5$.



Synonyma: p-Benzoylphenol, Benzophenol.

Litteratur: Döbner u. Stackmann, Berichte 1876, **9**, 1919; 1878, **11**, 2268; Döbner, Liebig's Ann. 1881, **210**, 249, 275; Smith, Berichte 1891, **24**, 4039.

Ausgangsmaterialien: Phenol, Benzoylchlorid, Chlorzink.

Darstellung.

30 g Phenol werden mit 45 g Benzoylchlorid in einem mit Luftkühler versehenen Kolben bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwickelung erwärmt, wodurch das bei 69° schmelzende, in farblosen Blättern krystallisirende Phenylbenzoat entsteht (s. Vorgang, Gleichung 1).

Sobald die Bildung des Phenylbenzoats vollendet ist, werden abermals 45 g Benzoylchlorid zugesetzt und das Gemisch allmählich im Oelbad auf 180° erwärmt. Beide Substanzen wirken bei dieser Temperatur nicht auf einander ein; man setzt nun eine Messerspitze vollkommen trockenen Chlorzinks hinzu, welches sofort eine lebhafte Salzsäurebildung hervorruft. Die Temperatur wird andauernd mehrere Stunden bei 180° erhalten. Sobald die Salzsäureentwickelung anfängt schwächer zu werden oder ganz aufhört, wird der Zusatz von Chlorzink jedesmal erneuert. Bleibt schliesslich der Zusatz von Chlorzink ohne Einwirkung, so giesst man die dunkel gefärbte Masse in Alkohol, aus dem sich alsbald die Blättchen von Benzophenolbenzoat C_6H_5-CO-$C_6H_4O.COC_6H_5$ abscheiden, welches durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, in dem es weit schwerer als Phenylbenzoat löslich ist, leicht gereinigt werden kann. Die alkoholische Lösung des Benzophenolbenzoats oder auch des Rohprodukts wird mit der genügenden Menge Aetzkali (ca. 50 g) versetzt und mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht, bis eine vom Alkohol befreite

Probe sich klar in Wasser auflöst. Der Alkohol wird hierauf abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und die filtrirte Lösung mit Kohlensäure gesättigt. Es scheidet sich das p-Oxybenzophenon als krystallinischer Niederschlag ab, während das benzoësaure Kalium in Lösung bleibt. Ersteres wird abfiltrirt, der Lösung noch kleinere Mengen desselben durch Aether entzogen. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird das p-Oxybenzophenon rein erhalten.

Vorgang.

1) $C_6H_5(OH) + C_6H_5COCl = C_6H_5O.COC_6H_5 + HCl.$

2) $C_6H_5COCl + C_6H_5O.COC_6H_5 = C_6H_5COC_6H_4O.COC_6H_5 + HCl.$

Durch die Einwirkung des Aetzkalis wird das Benzophenolbenzoat in p-Oxybenzophenon und Benzoësäure gespalten:

3) $C_6H_5COC_6H_4O.COC_6H_5 + 2KOH = C_6H_5COC_6H_4OK$
$+ C_6H_5.COOK + H_2O.$

Prüfung.

p-Oxybenzophenon krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden Blättchen, aus Eisessig in derben, beiderseits zugespitzten Prismen vom Schmelzpunkt 134°; es destillirt bei hoher Temperatur ohne erhebliche Zersetzung. Es ist wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. In Kali oder Natronlauge sowie in Ammoniak löst sich das p-Oxybenzophenon auf und wird durch Säuren, selbst Kohlensäure, aus der Lösung wieder ausgefällt.

Pseudoionon, $C_{13}H_{20}O = 191,6.$

CH_3-CH-CH_2-CH=CH-C=CH-CH=CH-CO-CH_3
$\quad$ | $\qquad\qquad\qquad$ |
$\quad CH_3 \qquad\qquad\quad CH_3$

Synonymon: (2-6-Dimethylundeka-4-6-8-trien-10-on).

Litteratur: Tiemann u. Krüger, Berichte 1893, **26**, 2692.

Ausgangsmaterialien: Geranial (S. 102, 149), Aceton.

Darstellung.

In eine Stöpselflasche von 1½ l Inhalt bringt man 65 ccm Aceton und 50 ccm Geranial (Citral) mit 1 l kalt gesättigtem Barytwasser und lässt unter fleissigem Umschütteln mehrere Tage stehen.

Die Reactionsprodukte nimmt man mit Aether auf und unterwirft nach Abdampfen des Aethers den Rückstand unter vermindertem Druck der fractionirten Destillation. Die unter 12 mm Druck bei 138—155° übergehende Fraction fängt man gesondert auf. Hieraus vertreibt man durch einen mässigen Dampfstrom unangegriffenes Citral, unverändert gebliebenes Aceton und flüchtige Condensationsprodukte und fractionirt das zurückbleibende Oel nochmals im Vacuum. Die unter 12 mm Druck bei 143—145° siedende Fraction besteht aus Pseudoionon.

Vorgang.

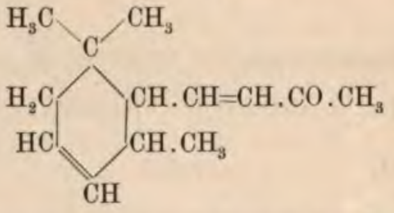
Der Vorgang ist den sonstigen Condensationen von Aldehyden mit Aceton völlig analog:

$$C_{10}H_{16}O + C_3H_6O = C_{13}H_{20}O + H_2O.$$

Prüfung.

Pseudoionon bilde ein wasserhelles Oel vom spec. Gew. 0,9044. Der Brechungsindex n_D ist 1,5275. Es hat einen eigenartigen, aber nicht sehr ausgesprochenen Geruch, verbindet sich nicht mehr mit Natriumdisulfit, wohl aber mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin. Letztere Verbindungen sind dickflüssige Oele. Pseudoionon wird durch alkalische Agentien und starke Säuren unter Harzbildung leicht zersetzt, durch verdünnte Säuren in Ionon übergeführt.

Ionon, $C_{13}H_{20}O = 191,6$.



Litteratur: Tiemann u. Krüger, Berichte 1893, **26**, 2693.

Ausgangsmaterial: Pseudoionon (S. 173).

Darstellung.

22 ccm Pseudoionon, 100 ccm Wasser, 1,5 ccm concentrirte Schwefelsäure und 79 ccm Glycerin werden im Oelbad mehrere Stunden zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten mit Aether ausgezogen. Das nach Verdampfen des Aethers zurückbleibende Oel

wird der fractionirten Destillation unterworfen und die unter 12 mm Druck bei 125—135° übergehenden Theile gesondert aufgefangen. Das so erhaltene rohe Ionon wird durch fortgesetztes Fractioniren im Vacuum weiter gereinigt. Das reine Ionon siedet unter 12 mm Druck bei 126—128°.

Vorgang.

Unter dem Einflusse der verdünnten Schwefelsäure lagert sich das Pseudoionon unter Ringschliessung in Ionon um. Der Zusatz von Glycerin dient dazu, die Siedetemperatur zu erhöhen.

Prüfung.

Ionon bilde eine farblose Flüssigkeit vom Brechungsindex $n_D = 1{,}507$, welche unter 12 mm Druck bei 126—128° siedet. Sein spec. Gew. betrage bei 20° 0,9351. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Es besitzt einen ungemein intensiven, sehr angenehmen Geruch, welcher an den Duft der Veilchen und zugleich etwas an den der Weinblüthe erinnert. In starker Verdünnung tritt der Geruch am deutlichsten hervor; zur Herstellung eines Veilchenparfüms löse 1 ccm Ionon in 500 ccm Holzgeist.

Benzoïn, $C_{14}H_{12}O_2 = 211{,}5$.

C_6H_5-CH(OH).CO.C_6H_5.

Synonymon: Oxyphenylbenzylketon.

Litteratur: Liebig u. Wöhler, Liebig's Ann. 1832, **3**, 276; Zincke, Liebig's Ann. 1879, **198**, 151; Knövenagel, Berichte 1888, **21**, 1336; Blumer, Inaug.-Dissertation, Kiel 1893, S. 17.

Ausgangsmaterialien: Benzaldehyd, Cyankalium.

Darstellung.

20 g Cyankalium werden in 400 ccm Wasser in einem Kolben von 2 l Inhalt aufgelöst. Dazu giebt man eine Lösung von 200 ccm Benzaldehyd in 500 ccm 96%igen Alkohols und erhitzt eine halbe Stunde lang im Wasserbade zum Sieden. Hierbei färbt sich die Flüssigkeit gelb und lässt beim Erkalten das gebildete Benzoïn in Form feiner, fast farbloser Nadeln fallen. Die breiartige Krystallmasse wird auf dem Nutschenfilter abgesaugt und mit 50%igem Alkohol ausgewaschen. Die Verbindung ist dann nahezu rein und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ganz rein erhalten.

Aus dem alkoholischen Filtrat gewinnt man noch etwas Benzoïn,

wenn man es von Neuem unter Zusatz von 10—12 g Cyankalium ca. 15 Minuten im Wasserbade erwärmt.

Die aus der erkalteten Flüssigkeit noch ausgeschiedenen Krystalle werden ebenso wie oben beschrieben gereinigt.

Die Ausbeute an Benzoïn beträgt 85—90 % der Theorie.

Vorgang.

$$2\,C_6H_5.CHO = C_6H_5\text{-}CH(OH)\text{-}CO.C_6H_5.$$

Prüfung.

Benzoïn bilde farblose Krystalle, welche bei 134° schmelzen und über 320° nicht ganz unzersetzt destilliren. In Wasser, kaltem Alkohol und Aether sind sie schwer, in heissem Alkohol leicht löslich. Benzoïn liefert bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure Benzaldehyd und Benzoësäure; durch concentrirte Salpetersäure entsteht Benzil (siehe unten); rauchende Jodwasserstoffsäure verwandelt das Benzoïn in Dibenzyl.

Digerire 3 g reines Benzoïn mit 1 g Hydrazinhydrat 4 Stunden auf dem Wasserbade und überlasse die Mischung einige Tage lang sich selbst. Nach dieser Zeit bildet das Reactionsprodukt eine zähe Masse, welche in einer Reibschale gepulvert, mit Aether angerieben und auf ein Filter gebracht wird. Hierbei hinterbleibt ein Pulver, welches mit Aether ausgewaschen wird, bis die Farbe weiss erscheint. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Benzoïnhydrazin

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{-}CH.OH \\ \quad | \\ C_6H_5\text{-}C{=}N\text{-}NH_2 \end{array}$$

in langen, farblosen, derben Prismen, welche bei 75° schmelzen und sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzen.

IV. Polyaldehyde, Polyketone, Ketoaldehyde.

Glyoxal, $C_2H_2O_2 = 57{,}9$.

CHO
|
CHO.

Synonyma: Oxalaldehyd (Aethandial).

Litteratur: Debus, Liebig's Ann. 1857, **102**, 20; 1859, **110**, 323; Liubawin, Journ. russ. chem. Ges. 1875, **7**, 249; 1881, **13**, 496; Berichte 1877, **10**, 1366; Forcrand, Bulletin 1884, **41**, 242; Hinsberg, Berichte 1891, **24**, 3235.

Die von Hinsberg angegebene Methode — Zersetzung der Dioxyweinsäure bei Gegenwart von Disulfit — erscheint als die bequemste. Da aber nähere Angaben über dieses Verfahren fehlen, wird hier nur die ältere Methode beschrieben.

Ausgangsmaterialien: Aldehyd (käuflicher, 50 %), Salpetersäure.

Darstellung.

In einem hohen Cylinder von ¼ l Inhalt werden mittelst eines Trichterrohres, das bis auf den Boden reicht, zuerst 160 ccm käuflicher 50 %iger Aldehyd, dann 20 ccm Wasser, endlich 64 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,37), die man vorher mit 2—5 ccm gelber rauchender Salpetersäure vermischt hat, so eingegossen, dass die verschiedenen Flüssigkeitsschichten auf einander schwimmen und sich nur langsam mit einander mischen. Man beschickt mehrere Cylinder in dieser Weise und lässt sie an einem kühlen Orte stehen. Nach fünf bis acht Tagen dampft man die farblos und homogen gewordene Lösung auf dem Wasserbade ein. Man erhält dabei eine zähe, fadenziehende Masse, die stark nach Essigsäure riecht. Dieses syrupartige Glyoxal mischt man mit dem dreifachen Volumen einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron und überlässt die Mischung mehrere Stunden sich selbst. Hierbei bedecken sich die Wände des Gefässes mit weissen Krystallkrusten. Man

löst dieselben in einer ganz kleinen Menge kochenden Wassers auf und lässt erkalten. Auf diese Weise erhält man schöne Krystalle der Natriumdisulfitverbindung, welche noch einmal aus Wasser umkrystallisirt rein ist.

Zur Darstellung des freien Glyoxals vermischt man in einer Schale die concentrirte Auflösung der Natriumdisulfitverbindung mit Chlorbaryum und lässt die Flüssigkeit einige Tage stehen. Es sammeln sich nach und nach harte Krystallkrusten an den Seiten der Schale, welche nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren vollständig rein sind.

20 g der Baryumdisulfitverbindung löst man in 100 ccm Wasser und fügt die zur Ausfällung des Baryts gerade hinreichende Menge verdünnter Schwefelsäure hinzu. Verbraucht werden ungefähr 3 ccm concentrirter Säure. Nun filtrirt man vom ausgefallenen schwefelsauren Baryt ab und dampft in einem Platinschälchen bei 100° zur Trockene. Man erhält so das Glyoxal als eine feste, durchsichtige und schwach gelblich gefärbte Masse.

Vorgang.

Durch die Salpetersäure wird die Methylgruppe des Aldehyds zur Aldehydgruppe oxydirt.

Vielleicht verläuft die Reaction nach Hantzsch[1] nach der Gleichung:

$$CH_3\text{-}CHO + HNO_2 = OH.N{=}CH\text{-}CHO + H_2O$$
$$= CHO.CHO + NH_2(OH).$$

Prüfung.

Glyoxal sei ein amorpher, durchsichtiger Körper, der sich sehr leicht in Wasser löst. Nach dem Trocknen im Vacuum bei 110—120° ist Glyoxal wenig zerfliesslich und nur sehr langsam im Wasser löslich.

Löse 0,1 g Glyoxal in 20 ccm Wasser und füge hierzu einige Tropfen einer concentrirten Cyankaliumlösung. Beim Erwärmen färbt sich die Lösung dunkelroth und scheidet beim Stehen einen schwarzen pulverigen Niederschlag aus, wobei die Lösung braun wird.

Acetessigaldehyd, $C_4H_6O_2 = 85{,}8$.

Synonyma: Acetylaldehyd, Oxymethylenaceton (Butan-2-on-4-al).

Der Acetessigaldehyd ist aus der Natriumverbindung des Oxymethylenacetons nicht isolirbar, da dieselbe auf Zusatz von Säuren sofort in Triacetylbenzol (S. 185) übergeht. Siehe Natriumsalz des Oxymethylenacetons (unter Metallverbindungen).

[1] Liebig's Ann. 1884, **222**, 66.

Diacetyl, $C_4H_6O_2 = 85{,}8$.

CH_3-CO-CO-CH_3.

Synonyma: Butandion.

Litteratur: v. Pechmann, Berichte 1887, **20**, 3163, 3213; 1888, **24**, 3954; Fittig, Daimler u. Heller, Liebig's Ann. 1888, **249**, 200; Thal, Berichte 1892, **25**, 1723.

Ausgangsmaterialien: Methylacetessigester (siehe unten), technisches Natriumnitrit.

Requisiten: Eis; eine Blechflasche von ca. 6 l Inhalt.

Darstellung.

Man übergiesst in einer cylindrischen Flasche mit engem Hals von ca. 5 l Inhalt 100 g Methylacetessigester mit 1 ³/₄ l Wasser und dann mit 230 ccm 20 %iger Natronlauge. Beim Umschütteln entsteht bald eine fast klare Lösung, die man über Nacht stehen lässt. In die jetzt methylacetessigsaures Natron enthaltende Flüssigkeit giebt man 50 g Natriumnitrit (98 %), kühlt durch Einstellen in Eiswasser gut ab und verschliesst die Flasche durch einen doppelt durchbohrten Stopfen, durch dessen eine Oeffnung ein kurzes gebogenes Glasrohr mit der Saugpumpe in Verbindung steht, während in der anderen Oeffnung ein bis auf den Boden der Flasche reichendes Trichterrohr steckt. Setzt man nun die Saugpumpe in Bewegung, so wird durch den Inhalt der Flasche ein Luftstrom geleitet und eine dauernde kräftige Durchmischung erzielt. Man giesst nun durch das Trichterrohr in kleinen Portionen 700—800 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:5), bis eine Probe der Flüssigkeit Tropäolinpapier deutlich violett färbt oder auf Methylorange sauer reagirt. Es findet nach einiger Zeit eine lebhafte Kohlensäureentwickelung statt, nitrose Dämpfe dürfen aber hierbei nicht auftreten. Man macht nun mit Natronlauge wieder alkalisch, wodurch die Lösung gelb wird, und danach mit Schwefelsäure wieder sauer, so dass Lackmuspapier eben dauernd geröthet wird.

Die so erhaltene Lösung von Nitrosomethyläthylketon kann im Ganzen oder in Portionen, je nach der Grösse der zur Verfügung stehenden Gefässe und Heizquellen weiter verarbeitet werden. Man versetzt die Flüssigkeit mit Natronlauge bis zur deutlichen Gelbfärbung, bringt sie mit 300 g Krystallsoda in eine Blechflasche von ca. 6 l Inhalt und destillirt auf einem Gasofen von möglichst grossem Heizeffect sehr schnell ca. die Hälfte der Lösung ab.

Das alkoholische Destillat kann noch verwerthet werden (siehe unten). Den alkoholfreien, erkalteten Rückstand giebt man in einen 5 l fassenden Rundkolben, neutralisirt ihn mit verdünnter Schwefelsäure und füllt mit Wasser auf 3 l auf. Ohne Kühlung fügt man jetzt 280 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzu, verbindet sofort mit einem Kühler und destillirt auf den freien Flammen eines Gasofens.

Das gebildete Diacetyl geht mit den Wasserdämpfen über, die Operation ist beendet, sobald eine Probe des Destillates, welches dann ca. 1 l beträgt, beim Erwärmen mit Natronlauge nicht mehr braun gefärbt wird.

Das alkoholische Destillat, welches noch etwas Nitrosoketon enthält, versetzt man mit Natronlauge bis zur Gelbfärbung und destillirt nach Zugabe von 100 g krystallisirter Soda aus einer Kupfer- oder Blechflasche wie oben den Alkohol ab. Der mit Schwefelsäure neutralisirte Rückstand wird mit 30 ccm concentrirter Schwefelsäure destillirt und das gelbe noch etwa 5 g Diketon enthaltende Destillat mit der vorher gewonnenen Hauptmenge vereinigt. Die vereinigten gelben Destillate, welche neben Diacetyl noch Nitrosoketon enthalten, werden zur völligen Zerlegung des letzteren mit dem siebenten Theil ihres Gewichtes concentrirter Schwefelsäure destillirt, bis kein Diketon mehr übergeht. Durch immer wiederholtes Destilliren des Uebergegangenen kann in den Destillaten das Diacetyl soweit concentrirt werden, dass es sich schliesslich als gelbes leichtes Oel vom Wasser trennt. Zur vollständigen Abscheidung sättigt man die concentrirte wässerige Lösung mit festem Kochsalz, trennt das Diketon im Scheidetrichter ab und gewinnt das noch in der Salzlauge gelöste Acetylaceton wieder durch fractionirte Destillation.

Man trocknet das Diacetyl 2 Stunden lang über geschmolzenem Chlorcalcium und rectificirt, wobei es von 84—90° übergeht. Die Ausbeute beträgt 25—30 g.

Vorgang.

$$CH_3.CO\text{-}CH(CH_3)\text{-}COOC_2H_5 + NaOH = CH_3.CO\text{-}CH(CH_3)\text{-}COONa + C_2H_5OH.$$

$$CH_3.CO\text{-}CH(CH_3)\text{-}COOH + HO.NO = CH_3\text{-}CO\text{-}C\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown NOH\end{matrix} + H_2O + CO_2.$$

$$CH_3.CO\text{-}C(NOH)\text{-}CH_3 + H_2O = CH_3.CO.CO.CH_3 + NH_2OH.$$

Prüfung.

Diacetyl bilde eine gelbgrüne, von 87,5—88° siedende Flüssigkeit von chinonartigem Geruch, welche bei 22° das spec. Gew. 0,9734 zeige. Seine Dämpfe besitzen die Farbe des Chlors. Es löst sich in 4 Theilen Wasser von 15° und ist mit den meisten Lösungsmitteln mischbar. Alkalien, in der Wärme auch kohlensaure Alkalien, verändern das Diacetyl unter Braunfärbung.

Acetylpropionyl, $C_5H_8O_2 = 99,8$.

CH_3-CO-CO-C_2H_5.

Synonymon: (Pentan-2-3-dion).

Litteratur: v. Pechmann, Berichte 1888, **21**, 1412; 1891, **24**, 3956.

Ausgangsmaterialien: Aethylacetessigester (siehe unten), technisches Natriumnitrit.

Requisiten: Eis; eine Blechflasche von 6 l Inhalt.

Darstellung.

In einer cylindrischen Glasflasche von ca. 5 l Inhalt mit engem Hals übergiesst man 100 g Aethylacetessigester mit 1¾ l Wasser und 205 ccm 20 %iger Natronlauge und lässt über Nacht stehen. In die klare Flüssigkeit giebt man nun 46 g Natriumnitrit (von 98 %), kühlt durch Einstellen in Eiswasser gut ab und leitet mit Hülfe der unter Diacetyl (S. 179) beschriebenen Vorrichtung einen Luftstrom durch den Inhalt der Flasche. Darnach giebt man in kleinen Portionen 700—800 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:5) zu, bis eine Probe der Flüssigkeit auf Tropäolinpapier oder auf Methylorange sauer reagirt, versetzt mit Natronlauge bis die Flüssigkeit gelb wird und danach mit Schwefelsäure, bis Lackmuspapier eben dauernd geröthet wird. Darnach macht man wieder mit Natronlauge alkalisch, bringt die Lösung mit 300 g Krystallsoda in eine Blechflasche von ca. 6 l Inhalt und destillirt auf einem Gasofen von möglichst grossem Heizeffect sehr schnell ca. die Hälfte der Lösung ab. Das alkoholische Destillat kann noch verwerthet werden (siehe unten).

Den alkoholfreien, erkalteten Rückstand giebt man in einen 4 l fassenden Rundkolben, neutralisirt ihn mit verdünnter Schwefelsäure und füllt mit Wasser auf 3 l auf. Dann giebt man ohne Kühlung 280 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzu, verbindet mit einem Kühler und destillirt auf den freien Flammen eines Gasofens bis eine Probe des Destillates beim Erwärmen mit Natronlauge nicht mehr braun gefärbt wird.

Das alkoholische Destillat, welches noch etwas Nitrosoketon enthält, versetzt man mit Natronlauge bis zur Gelbfärbung und destillirt nach Zugabe von 100 g krystallisirter Soda aus einer Kupfer- oder Blechflasche wie oben den Alkohol ab. Der mit Schwefelsäure neutralisirte Rückstand wird mit 30 ccm concentrirter Schwefelsäure destillirt und das gelbe Destillat mit der vorher gewonnenen Hauptmenge vereinigt. Die vereinigten gelben Destillate, welche neben Acetylpropionyl noch Nitrosoketon enthalten, werden zur völligen Zerlegung des letzteren mit dem siebenten Theil ihres Gewichtes concentrirter Schwefelsäure destillirt, bis kein Diketon mehr übergeht. Durch wiederholtes Destilliren kann in den Destillaten das Acetylpropionyl bald so weit concentrirt werden, dass es

als dunkelgelbes Oel auf dem Wasser schwimmt. Man trennt im Scheidetrichter, trocknet das Oel mit Chlorcalcium und rectificirt, wobei das Acetylpropionyl von 104—110° übergeht. Die Ausbeute beträgt 30—35 g.

Vorgang.

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH(C_2H_5)\text{-}COOC_2H_5 + NaOH = CH_3\text{-}CO\text{-}CH(C_2H_5)\text{-}COONa + C_2H_5OH.$$

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH(C_2H_5)\text{-}COOH + HO.NO = CH_3\text{-}CO\text{-}C\begin{matrix}\diagup C_2H_5 \\ \diagdown NOH\end{matrix} + H_2O + CO_2.$$

$$CH_3\text{-}CO\text{-}C(NOH)\text{-}C_2H_5 + H_2O = CH_3\text{-}CO\text{-}CO\text{-}C_2H_5 + NH_2OH.$$

Da das Acetylpropionyl in Wasser ca. viermal schwerer löslich und mit Wasserdämpfen leichter flüchtig ist als das Diacetyl, so nimmt seine Darstellung weniger Zeit in Anspruch.

Prüfung.

Acetylpropionyl bilde ein dunkelgelbes, chinonartig und stechend riechendes Oel vom Siedepunkt 108°. 1 Theil löst sich in 15 Theilen Wasser von 15°; mit den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist es in allen Verhältnissen mischbar.

Acetylaceton, $C_5H_8O_2 = 99{,}8$.

$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3$.

Synonymon: (Pentan-2-4-dion).

Litteratur: Combes, Compt. rend. 1887, **105**, 870; Ann. chim. phys. 1887, [6] **12**, 199; Claisen u. Ehrhardt, Berichte 1889, **22**, 1009; Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M., D. R.-P. Nr. 49542 v. 2. Oct. 1889 (Friedländer, Theerfarbenfabrikation II, 548); Claisen u. Zedel, Liebig's Ann. 1893, **277**, 168.

Ausgangsmaterialien: Trockener Aether, Essigäther, Aceton, Natriummetall.

Requisiten: Kältemischung.

Darstellung.

100 g Natrium werden in Stücken abgewogen und als Draht oder dünnes Band in einen 4—5 l fassenden Kolben gepresst, in welchen man vorher, um die Oxydation des Metalls zu verhindern, eine kleine Menge (30—50 ccm) trockenen Aethers eingefüllt hat.

Der Kolben wird mit Rückflusskühler verbunden, durch eine Kältemischung gut abgekühlt und mit 900 ccm Essigäther beschickt.

Der Essigäther ist schon vor dem Zugeben zu dem Natrium durch Einstellen in eine Kältemischung abzukühlen; er soll möglichst wenig Alkohol enthalten, weil sonst die Reaction leicht zu lebhaft wird; die beste käufliche Sorte genügt diesen Anforderungen. Unter fortdauernder Abkühlung mit einer Kältemischung giebt man nach und nach 314 ccm käufliches Aceton (Siedepunkt 56—58°) hinzu, indem man nach jedem Zusatze gut umschüttelt und mit dem Zugeben von neuem Aceton wartet, bis die ziemlich heftige Einwirkung vorüber ist; zu langsames Zufügen ist nicht vortheilhaft, da dann das Natrium Zeit findet, eine nicht unbeträchtliche Menge des Essigäthers in Natracetessigäther zu verwandeln. Nach beendetem Eintragen lässt man den Kolben noch einige Stunden in der Kältemischung oder in Eiswasser und dann noch 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Durch Zufügen von 1½ l Eiswasser löst man hierauf das Natriumacetylaceton auf, trennt die gelbe wässerige Schicht von dem aufschwimmenden Essigäther und versetzt sofort mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction. Schon vorher wurde ½ kg gepulvertes käufliches Kupferacetat mit 5—6 l Wasser einige Stunden erwärmt und die Lösung von dem ungelösten basischen Salz abfiltrirt; diese lässt man (noch lauwarm, bevor erhebliche Mengen Kupferacetat wieder auskrystallisirt sind) zu der eben erwähnten angesäuerten Flüssigkeit zufliessen, worauf sich viel blaues Kupferacetylaceton abscheidet, welches man nach einigen Stunden scharf absaugt. In noch feuchtem Zustande wird dasselbe in einer mässigen Menge Aether suspendirt und unter gutem Durchschütteln so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis alles Feste verschwunden ist und das Ganze sich in zwei klare Schichten, eine untere wässerige Kupfervitriollösung und eine obere ätherische gelbgefärbte getrennt hat. Nach Abheben der letzteren und Trocknen über Chlorcalcium wird der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt, wobei man sich eines mit Glasperlen gefüllten Siedeaufsatzes bedient.

Beim Fractioniren des Rückstandes geht ziemlich die ganze Menge bei 125—140°, weitaus das meiste bei 135—140° über.

Die Ausbeute beträgt nach Claisen und Zedel 160—170 g.

Vorgang.

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + CH_3\text{-}COOC_2H_5 + Na = CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3 + C_2H_5\text{-}ONa + H.$$

Prüfung.

Das Acetylaceton sei eine farblose Flüssigkeit, welche unter 746 mm Druck bei 139° siede. Das spec. Gew. beträgt bei 15° 0,987.

Das Kupfersalz $(C_5H_7O_2)_2Cu$ ist in Wasser kaum, in Alkohol selbst in der Siedehitze ziemlich schwer löslich. In Chloroform löst es sich leicht mit tief dunkelblauer Farbe und wird durch Alkohol

in Nädelchen wieder gefällt. Im Capillarrohr erhitzt schmilzt das Salz noch nicht bei 230°, beim Erhitzen im Reagensrohr sublimirt es in hellblauen, wolligen Nädelchen. Das Acetylaceton löst sich in 8 Theilen Wasser, sehr leicht in salzsäurehaltigem Wasser und ist mit Alkohol, Aether und Chloroform mischbar.

Benzoylaceton, $C_{10}H_{10}O_2 = 161{,}62$.

$C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3$.

Litteratur: E. Fischer u. Kuzel, Berichte 1883, **16**, 2239; Fischer u. Bülow, Berichte 1885, **18**, 2132; Claisen, Berichte 1887, **20**, 655; Beyer u. Claisen, Berichte 1887, **20**, 2180; Claisen u. Lowman, Berichte 1888, **21**, 1150; Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M., D. R.-P. Nr. 49542 v. 2. Oct. 1889 (Friedländer, Theerfarbenfabrikation I, 217 und II, 548).

Ausgangsmaterialien: Trockener Essigäther, Acetophenon, metallisches Natrium.

Requisiten: Eine Kältemischung.

Darstellung.

In einem Kolben von 1½ l Inhalt mischt man 180 g trockenen Essigäthers mit 120 g Acetophenon, giebt 500 ccm Benzol hinzu und kühlt in einer Kältemischung gut ab. In die Mischung trägt man dann 23 g Natrium in dünnen Scheiben oder in Drahtform ein und lässt die Mischung längere Zeit, anfangs in der Kältemischung, dann bei Zimmertemperatur stehen. Schliesslich erhitzt man noch kurze Zeit am Rückflusskühler bis alles Natrium verschwunden ist, kühlt ab, saugt das in feinen, hellgelben Nadeln auskrystallisirte Benzoylacetonnatrium ab und wäscht es mit etwas Aether aus. Das Natriumsalz löst man in Wasser und fällt mit 60 ccm Eisessig das Benzoylaceton aus. Die Ausbeute beträgt 100—110 g.

Vorgang.

Unter der Einwirkung des Natriumäthylats findet folgende Condensation statt:

$$C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_3 + CH_3\text{-}COOC_2H_5 = C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3 + C_2H_5OH.$$

Prüfung.

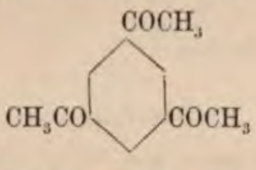
Benzoylaceton bilde kleine, farblose Prismen, die bei 60—61° schmelzen und fast unzersetzt bei 262—264° sieden. In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, sehr leicht löst es sich in Alkohol

und in Aether; auch in kalter Natronlauge ist es leicht löslich, schwerer in kohlensaurem Natron, gar nicht in Natriumdicarbonatlösung. Beim Erwärmen mit Natronlauge spaltet es sich unter Bildung von Acetophenon, welches sich in Oeltropfen abscheidet. Mit Wasserdämpfen ist das Benzoylaceton flüchtig.

Löse etwas Benzoylaceton in verdünntem Alkohol und gieb einen Tropfen Eisenchloridlösung hinzu: es tritt eine intensiv bordeauxrothe Färbung ein.

Löse 2 g Benzoylaceton in 25 ccm Alkohol und gieb eine Lösung von 2 g Kupferacetat in 10 ccm Wasser zu: es fällt das Kupfersalz von der Zusammensetzung $Cu(C_{10}H_9O_2)_2$ als blassgrüner krystallinischer Niederschlag aus, der sich in kochendem Alkohol sowie in Benzol löst und beim Erkalten in schönen, hellgrünen Nadeln sich abscheidet.

Triacetylbenzol, $C_{12}H_{12}O_3 = 203{,}6$.



Litteratur: Claisen u. Stylos, Berichte 1888, **21**, 1145; Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M., D. R.-P. Nr. 45367 v. 3. Oct. 1888; Friedländer, Theerfarbenfabrikation II, 546.

Ausgangsmaterialien: Rohes Natriumsalz des Oxymethylenacetons (siehe unter Metallverbindungen).

Requisiten: Kältemischung, Eiswasser.

Darstellung.

Zu der aus 58 g Aceton nach zwölfstündigem Stehen mit Natriumäthylat und Ameisensäureester erhaltenen halbfesten weissen Masse von Natriumacetessigaldehyd (s. diesen, sowie S. 178) fügt man möglichst wenig Eiswasser, so dass eine sehr concentrirte Lösung von Natriumacetessigaldehyd erhalten wird. Das Salz löst sich dann auf und man erhält zwei klare Schichten, deren obere ätherische von der unteren wässerigen getrennt wird. Zu der so gewonnenen wässerigen Lösung von Natriumacetessigaldehyd giebt man 60 ccm Eisessig und lässt einige Stunden stehen. Man erhält einen von röthlicher Mutterlauge durchtränkten Krystallbrei, den man nach dem Absaugen mit Wasser und schliesslich mit Alkohol auswäscht. Zur Reinigung kann man das Triacetylbenzol aus siedendem Wasser umkrystallisiren.

Vorgang.

$$3\,C_4H_6O_2 = C_{12}H_{12}O_3 + 3\,H_2O.$$

Prüfung.

Triacetylbenzol bilde weisse Nädelchen, die bei 162—163° schmelzen, in Alkohol, Aether und in Wasser schwierig, leicht dagegen in Eisessig löslich sind.

Benzil, $C_{14}H_{10}O_2 = 209{,}5$.

C_6H_5-CO-CO-C_6H_5.

Synonymon: (1-2-Diphenyläthandion).

Litteratur: Laurent, Liebig's Ann. 1836, **17**, 91; Zinin, Liebig's Ann. 1840, **34**, 188.

Ausgangsmaterial: Benzoïn.

Darstellung.

30 g Benzoïn werden mit 70 g concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1,3—1,35) in einem kleinen Rundkolben am Luftkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die Einwirkung beginnt sogleich, Dämpfe von Untersalpetersäure treten auf und die Benzoïnkrystalle verwandeln sich in ein röthlich gefärbtes, auf der Salpetersäure schwimmendes Oel. Nach zwei- bis dreistündigem Erhitzen ist alles Benzoïn oxydirt, wenn man durch häufiges Umschütteln dafür Sorge getragen hat, dass das Oel mit der Salpetersäure in innige Berührung gekommen ist. Nach beendeter Oxydation giesst man den Inhalt des Kolbens in Wasser, trennt die ausgeschiedene, schwach gelb gefärbte Krystallmasse durch Filtriren und Auswaschen mit Wasser von der Salpetersäure und krystallisirt aus heissem Alkohol um.

Die Ausbeute kommt der theoretischen nahezu gleich, wenn man nicht zu grosse Mengen Benzoïn auf einmal oxydirt.

Vorgang.

$$C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5 + HNO_3 = C_6H_5.CO.CO.C_6H_5 + HNO_2 + H_2O.$$

Von der vollständigen Umwandlung des Benzoïns in Benzil überzeugt man sich am besten durch eine Probe mit Fehling'scher Lösung. Zu dem Zweck giesst man einen Tropfen des Oels in Wasser, wobei dasselbe krystallinisch erstarrt; diese Krystalle löst

man in Alkohol, verdünnt mit Wasser, fügt dann Fehling'sche Lösung hinzu und erwärmt auf 60—70°. Solange noch Benzoïn zugegen, findet die Abscheidung von Cuprooxyd statt.

Prüfung.

Benzil bilde gelbe rhombische Krystalle, welche bei 95° schmelzen und bei 346—348° unter geringer Zersetzung sieden. Dieselben sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

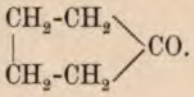
Löse 0,4 g Benzil in 20 ccm kaltem absolutem Alkohol unter Zusatz von 0,1 g gepulvertem Aetzkali: Es entsteht eine tief violette Flüssigkeit, welche sich beim Kochen vollständig entfärbt; indem sich das intermediär entstandene Salz in benzilsaures Kalium umlagert.

Benzil liefert mit überschüssigem salzsaurem Phenylhydrazin in heisser alkoholischer Lösung das bei 225° schmelzende Benzil-osazon

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{-}C{=}N\text{-}NHC_6H_5 \\ \quad\;\; | \\ C_6H_5\text{-}C{=}N\text{-}NHC_6H_5 \end{array}.$$

V. Ringketone, Chinone.

Adipinketon, $C_5H_8O = 83{,}8$.



Synonyma: Ketopentamethen, Ketopenten (Cyklopentanon)

Litteratur: Claisen, Berichte 1875, **8**, 1258; Pinner, Berichte 1882, **15**, 594; Wislicenus u. Hentzschel, Liebig's Ann. 1893, **275**, 312; Hentzschel, Liebig's Ann. 1893, **275**, 319.

Ausgangsmaterial: Holzöl (Holzgeiströckstände) vom Siedepunkt 120—140°.

Darstellung.

In eine Flasche aus Weissblech oder Schwarzblech von 4—5 l Inhalt bringt man 3 kg Holzöl vom ungefähren Siedepunkt 120—140°, setzt einen mit Glasperlen gefüllten Siedeaufsatz auf die Flasche und destillirt auf dem Volhard'schen Gasofen mit vorgelegtem Kühler. Das hierbei wieder zwischen 120—140° siedende Destillat wird mit so viel gesättigter Oxalsäurelösung durchgeschüttelt, dass der Pyridingeruch verschwindet. Nun wird das Oel von der sauren Lösung durch den Scheidetrichter getrennt und nochmals in derselben Weise fractionirt, indem jetzt die zwischen je 2° siedenden Destillate besonders aufgefangen werden. Die so zwischen 120—140° siedenden Fractionen werden mit syrupförmiger Natriumdisulfitlösung versetzt, wobei die meisten Fractionen, namentlich die um 130° siedenden, mehr oder weniger reichliche krystallinische Ausscheidungen geben. Alle diese krystallinischen Ausscheidungen vereinigt man, saugt sie auf dem Nutschenfilter ab und presst die Krystallmasse zwischen Filtertüchern scharf aus. Die Presskuchen werden mit Alkohol verrieben, wieder abgesaugt und mit Aether gut ausgewaschen, im Vacuum getrocknet und in eine warm gesättigte Lösung von Soda, welche sich in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben be-

findet, eingetragen. Dabei scheidet sich ein wasserhelles leichtes Oel ab, welches isolirt und über Chlorcalcium getrocknet wird. Beim Fractioniren geht es fast vollständig zwischen 130—130,5° über.

Das Filtrat von der Disulfitverbindung besteht aus zwei Schichten, einer unteren wässerigen und einer darauf schwimmenden Oelschicht. Diese wird abgehoben, mit den mit Disulfit überhaupt nicht reagirenden Fractionen vereinigt und nach nochmaligem Durchschütteln mit Oxalsäurelösung weiter der gebrochenen Destillation unterworfen, solange man noch um 130° siedende, mit Disulfit reagirende Partien erhält.

Der Gehalt der rohen Holzöle an Adipinketon ist nicht immer der gleiche. Hentzschel erhielt einmal aus 2 kg Holzöl 150 g reines Ketopenten, entsprechend 7,5%, häufig aber nur 3—4%.

Vorgang.

Das rohe Holzöl enthält Pyridinbasen in erheblicher Menge, durch deren vorherige Entfernung mit Oxalsäurelösung die Reingewinnung des Adipinketons erheblich erleichtert wird.

Prüfung.

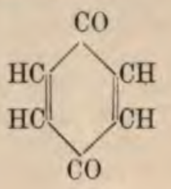
Adipinketon bilde ein wasserhelles leichtes Oel vom Siedepunkt 130—130,5° von pfefferminzartigem Geruch.

Füge 1 g Adipinketon zu einer Mischung von 0,8 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1,6 g krystallisirtem Natriumacetat in 10 ccm Wasser. Das entstehende Oxim krystallisirt aus warmen Petroleumäther in glasglänzenden Prismen und schmilzt bei 56,5°.

Oxydation des Adipinketons:

In einem Kolben von ca. 200 ccm Inhalt, welcher mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehen ist, erhitzt man 45 ccm Salpetersäure zum Sieden. Durch den Tropftrichter lässt man 5 g des Ketons langsam hinzutreten. Beim Einfallen jedes Tropfens in die Säure schäumt letztere stark auf. Das gelbliche Oxydationsgemisch hinterlässt beim Verdampfen auf dem Wasserbade Glutarsäure, welche aus siedend gesättigter Benzollösung in glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 97—97,5° krystallisirt. Daneben findet sich in sehr kleiner Menge Bernsteinsäure vom Schmelzpunkt 180—182°, welche in Benzol äusserst schwer löslich ist und so von der Glutarsäure getrennt werden kann.

Chinon, $C_6H_4O_2 = 107{,}7$.



Litteratur: Woskresenski, Liebig's Ann. 1838, **27**, 268; Wöhler, Liebig's Ann. 1843, **45**, 354; Ekstrand, Berichte 1878, **11**, 713; Nietzki, Liebig's Ann. 1882, **215**, 127; Berichte 1886, **19**, 1467; Seyda, Berichte 1883, **16**, 687; Schniter, Berichte 1887, **20**, 2283; E. Fischer, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 3. Aufl., S. 45.

Ausgangsmaterialien: Anilin, Kaliumdichromat.

Statt des Kaliumdichromats lässt sich das entsprechende Natriumsalz anwenden, welches den Vortheil der grösseren Löslichkeit im Wasser hat.
Eine Methode zur Darstellung des Chinons, bei welcher das Ausäthern des Chinons vermieden werden kann, ist nicht bekannt.

Darstellung.

In einem Rundkolben von ca. 4 l Inhalt werden 60 ccm Anilin in 1800 ccm Wasser und 270 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst, die Lösung durch Eiswasser auf 10—12° abgekühlt und dann während 1½ Stunden bei gleicher Temperatur 60 g feinst gepulvertes Kaliumdichromat in Portionen von je 1 g unter stetem Umschütteln eingetragen. Man lässt über Nacht stehen und trägt dann erst weiter etwa 120 g Kaliumdichromat in derselben Art wie zuvor in die Lösung ein, bis die blauschwarze Farbe in braun umgeschlagen ist. Die Lösung wird hierauf fünfmal mit je 1 l Aether im Scheidetrichter vorsichtig digerirt.

Ein starkes Schütteln ist dabei zu vermeiden, da die in der Flüssigkeit suspendirten festen Körper leicht zur Bildung einer Emulsion Veranlassung geben, aus welcher sich die Aetherschicht nur sehr unvollständig abscheiden lässt. Ist letzteres eingetreten, so setzt man dem Aether einige Cubikcentimeter Alkohol zu, wodurch die festen Partikelchen schneller zum Absitzen gelangen. Die ätherischen Auszüge hinterlassen nach dem Verdunsten des Aethers das Chinon als gelbbraun gefärbte Krystallmasse. Die Ausbeute an rohem Chinon beträgt ca. 60 g.

Zur weiteren Reinigung bringt man das Chinon trocken in einen Kolben und leitet dann einen kräftigen Wasserdampfstrom darüber. Derselbe nimmt das Chinon sehr rasch mit; es scheidet sich im Kühler und in der Vorlage in hellgelben Krystallen wieder aus. Bei dieser Art der Destillation wird nur wenig Chinon verloren.

60 g Rohprodukt liefern etwa 51 g chemisch reines Präparat.

Vorgang.

Das Anilin wird zuerst durch das Kaliumdichromat zu grünlichem Anilinschwarz, welches sich ausscheidet, oxydirt. Gegen Ende der Operation schlägt diese Farbe in ein tiefes Violettschwarz um und nach weiterem Zusatz des Dichromats verschwindet der vorhandene Niederschlag zum grössten Theil. Zuletzt erhält man eine trübe, braune Flüssigkeit, in welcher das gebildete Chinon neben Chinhydron zum Theil gelöst, zum Theil suspendirt ist.

Prüfung.

Chinon bilde goldgelbe Prismen vom Schmelzpunkt 116°. Dieselben sind sublimirbar und verflüchtigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Chinon ist ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich; liefert bei der Reduction Hydrochinon (S. 109).

Mit salzsaurem Hydroxylamin bildet es p-Nitrosophenol und Chinondioxim.

1. Löse 1 g Chinon in 300 Theilen Wasser und gieb dazu eine wässerige Lösung von 1 g salzsaurem Hydroxylamin in 10 ccm Wasser. Sofort tritt eine Dunkelfärbung ein. Extrahire mit Aether und füge hierzu einige Cubikcentimeter Sodalösung. Die alkalische Lösung scheidet auf Zusatz kräftiger Kochsalzlösung Natriumparanitrosophenol in Krystallen aus.

2. Löse 1 g Chinon in möglichst wenig kaltem Wasser und versetze die Lösung mit 2 g salzsaurem Hydroxylamin und ½ ccm concentrirter Salzsäure. Nach zwölfstündigem Stehen scheidet sich eine reichliche Menge von Chinondioxim $C_6H_6N_2O_2$ in feinen farblosen Nadeln ab. Im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt zersetzt sich das Dioxim bei 240°.

Para-Diketohexamethylen, $C_6H_8O_2 = 111,7$.

$$CO<\begin{array}{l}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{array}>CO.$$

Synonyma: Chinontetrahydrür (1-4-Cyclohexandion).

Litteratur: Herrmann, Liebig's Ann. 1882, **211**, 322; A. Baeyer u. Noyes, Berichte 1889, **22**, 2168; A. Baeyer, Berichte 1892, **25**, 1037; Liebig's Ann. 1893, **278**, 91.

Ausgangsmaterialien: Succinylobernsteinsäureäther.

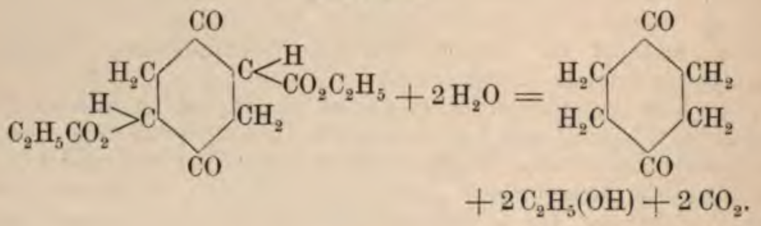
Requisiten: Eis.

Darstellung.

100 g Succinylobernsteinsäureäther werden behufs feiner Vertheilung in 420 ccm concentrirter Schwefelsäure unter Abkühlung

gelöst und auf 1450 g zerstossenes Eis gegossen. Nach Zusatz von 40 ccm Alkohol wird diese Masse in einem bis zur Hälfte gefüllten und schräg gestellten Rundkolben am Rückflusskühler so lange gekocht, bis Alles unter Kohlensäureentwickelung gelöst ist, wozu etwa 16 Stunden erforderlich sind. Nach dem Abdestilliren des Alkohols neutralisirt man in der Kälte annähernd mit calcinirter Soda unter sorgfältiger Vermeidung eines Ueberschusses, der sich durch Braunfärbung zu erkennen giebt und durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure sofort wieder entfernt werden muss. Das so gebildete Glaubersalz lässt man zur Anreicherung der Flüssigkeit an Diketon ausfrieren, trennt durch Filtriren und gutes Auswaschen und sättigt das Filtrat vollständig mit Ammoniumsulfat. Das Keton scheidet sich dabei zum Theil in Krystallen aus; der Rest wird durch 5—6maliges Ausschütteln mit Chloroform gewonnen. Beim Verdampfen des Lösungsmittels werden im Ganzen etwa 35 % des angewandten Succinylobernsteinsäureäthers, entsprechend etwa 80 % der theoretischen Ausbeute, erhalten. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol ist das Diketon rein.

Vorgang.



Prüfung.

p-Diketohexamethylen krystallisirt aus wässeriger Lösung in glänzenden farblosen Prismen, die bei 78° schmelzen und bei 100° sublimiren. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist das Diketohexamethylen leicht löslich; die wässerige Lösung wird von Eisenchloridlösung nicht gefärbt. Eine Lösung des Diketons in Alkalien färbt sich an der Luft braun; die wässerige Lösung reducirt Fehling'sche Lösung sowie ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte.

Diketohexamethylen bildet mit Natriumdisulfit eine krystallinische Verbindung.

Ketohexamethylen, $C_6H_{10}O = 113,7$.

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2\text{-}CH_2\\CH_2\text{-}CH_2\end{matrix}>CO.$$

Synonyma: Pimelinketon (Cyclohexanon).

Litteratur: Drechsel, Journ. prakt. Chem. 1888, [2] **38**, 70; Wislicenus u. Mager, Liebig's Ann. 1893, **275**, 356; A. Baeyer, Liebig's Ann. 1893, **278**, 100.

Ausgangsmaterialien: Pimelinsäure, Aetzkalk, Natriumdisulfitlösung (40 %).

Darstellung.

20 g Pimelinsäure mit 40 g fein gepulvertem Aetzkalk innig gemischt werden in einer Retorte von schwer schmelzbarem Glase der trockenen Destillation unterworfen.

Hierbei gehen 10—12 g eines dunkel gefärbten, brenzlich riechenden Oeles über, das beim Durchschütteln mit überschüssiger 40 %iger Natriumdisulfitlösung unter starker Erwärmung zu einem Brei der in glänzenden Blättchen abgeschiedenen Disulfitverbindung erstarrt. Die Disulfitverbindung wird in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Nachdem der Aether verdunstet ist, wird das Keton durch Kochen mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure am Rückflusskühler aus der Disulfitverbindung regenerirt, durch Ammoniumsulfat ausgesalzen und durch Aether extrahirt.

Der ätherische Auszug hinterlässt nach dem Trocknen über geglühtem Natriumsulfat und Abdunsten des Aethers das reine Ketohexamethylen, welches beim Fractioniren vollständig zwischen 151 bis 154° übergehen muss. Die Ausbeute beträgt 40—50 % der Theorie.

Vorgang.

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COO\\CH_2\text{-}CH_2\text{-}COO\end{matrix}>Ca = CH_2<\begin{matrix}CH_2\text{-}CH_2\\CH_2\text{-}CH_2\end{matrix}>CO + CaCO_3.$$

Prüfung.

Das Ketohexamethylen sei ein leichtflüssiges, farbloses Oel von eigenthümlichem aceton- und pfefferminzähnlichem Geruch, das unter 716 mm Druck constant bei 152—153° (corr. nach p-Xylol 155 bis 156°) siedet. Es bleibe auch in der Kältemischung flüssig und besitze bei 21° ungefähr das spec. Gew. 0,952.

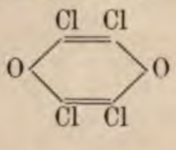
In Wasser ist das Ketohexamethylen nicht unerheblich löslich.

Auf Zusatz von Bromwasser zu Hexamethylenketon muss eine ölige, gelbbraune Fällung entstehen, welche in viel Wasser löslich ist.

Erwärmt man das Ketohexamethylen mit mässig verdünnter

Salpetersäure, so tritt mit explosionsartiger Heftigkeit Oxydation ein und beim Erkalten krystallisirt Adipinsäure vom Schmelzpunkt 148 bis 149° aus.

Chloranil, $C_6Cl_4O_2 = 245{,}2$.



Synonymon: Tetrachlorchinon.

Litteratur: Erdmann, Liebig's Ann. 1843, **48**, 309; Hofmann, Liebig's Ann. 1844, **52**, 57; Staedeler, Liebig's Ann. 1849, **69**, 326; Stenhouse, Liebig's Ann. 1851, **78**, 4; Staedeler, Liebig's Ann. 1860, **116**, 99; Erlenmeyer, Jahresber. **1861**, 404; Stenhouse, Liebig's Ann. Suppl. 1868, **6**, 209; Merz u. Weith, Berichte 1872, **5**, 460; Beilstein u. Kurbatow, Liebig's Ann. 1878, **192**, 236; Krause, Berichte 1879, **12**, 52; Levy u. Schultz, Liebig's Ann. 1881, **210**, 154; Knapp u. Schultz, Liebig's Ann. 1881, **210**, 176; Andresen, Journ. prakt. Chem. 1883, [2] **28**, 425; Graebe, Liebig's Ann. 1891, **263**, 23.

Ausgangsmaterialien: Paraphenylendiamin, chlorsaures Kali.

Requisiten: Ein irdener Topf von 6 l Inhalt; eine Wasserturbine mit Rührwerk.

Darstellung.

In einem irdenen Topf von 6 l Inhalt, der sich in einem Kübel mit kaltem Wasser befindet, übergiesst man 120 g gepulvertes p-Phenylendiamin mit 1900 ccm roher Salzsäure und 350 ccm Wasser und rührt tüchtig mit einem Porcellanquirl um, der durch eine Wasserturbine in Umdrehung versetzt wird. Hat man nicht freies, sondern salzsaures p-Phenylendiamin zur Hand, so mischt man davon 200 g mit 500 ccm Wasser und 1600 ccm roher Salzsäure. Im Laufe eines Tages setzt man nun unter fortwährendem Umrühren 500 g grob krystallisirtes chlorsaures Kali hinzu, doch so langsam, dass die Temperatur der Mischung anfangs höchstens auf 35—40° steigt und sich später auf 20—30° hält. Erwärmt sich die Masse zu stark, so geht nicht nur sehr viel Chlor verloren, sondern es bilden sich auch Oxyde des Chlors, die durch schwache Explosionen ein Herausschleudern der Substanz bewirken. Man lässt über Nacht stehen und erwärmt den folgenden Tag im Wasserbade bei langsam steigender Temperatur allmählich auf 100°, bis alles Chlorat zersetzt ist. Man saugt nach dem Erkalten ab und wäscht gut mit heissem Wasser aus; man erhält beim Trocknen etwa 230 g rohes Chloranil. Zur weiteren Reinigung wendet man direkt den feuchten Presskuchen an, der durch Absaugen, Abpressen oder Erwärmen auf dem Wasser-

bade so weit von Wasser befreit ist, dass er nicht viel mehr als 500 g wiegt. Man giebt 700—800 ccm rohe Salzsäure hinzu, erwärmt 1—2 Stunden auf dem Wasserbade und trägt dann gepulvertes Natriumdichromat so lange in das heisse Gemisch ein, als noch Reaction erfolgt. Sodann verdünnt man mit kaltem Wasser, saugt auf einem Nutschenfilter ab, wäscht aus, trocknet auf dem Wasserbade und krystallisirt aus gereinigtem Toluol (S. 66) um. Für kleine Mengen eignet sich auch Eisessig als Krystallisationsmittel.

Prüfung.

$$C_6H_4(NH_2)_2 + 4\,Cl + 6\,O = C_6Cl_4O_2 + 2\,N + 4\,H_2O.$$

Bei der ersten Oxydation bilden sich neben Tetrachlorchinon noch niedriger gechlorte Chinone, die beim Erwärmen mit Salzsäure in Trichlorhydrochinon und Tetrachlorhydrochinon übergehen. Diese werden endlich durch das Dichromat ebenfalls in Chloranil übergeführt.

Prüfung.

Chloranil bilde goldgelbe Blättchen oder monokline Prismen, die im zugeschmolzenen Röhrchen bei 290° schmelzen, doch sind schon Proben, die oberhalb 280° schmelzen, als annähernd reines Chloranil anzusehen. Es sublimirt beim Erhitzen im offenen Gefäss vollständig vor dem Schmelzen. Chloranil ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, schwer in heissem, etwas leichter löslich in Aether. Oxydationsmittel sowie concentrirte Schwefelsäure sind ohne Einwirkung auf Chloranil. Durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr auf 190—200° geht das Chloranil fast quantitativ in Hexachlorbenzol (S. 57) über.

Chloranil ist ein starkes Oxydationsmittel, welches Leukoverbindungen leicht in die zugehörigen Farbstoffe überführt.

Toluchinon, $C_7H_6O_2 = 121{,}7$.

```
    CH=C.CH3
CO<         >CO
    CH=CH
```

Litteratur: Nietzki, Berichte 1877, **10**, 833; Ladenburg, Berichte 1877, **10**, 1128; Carstanjen, Journ. prakt. Chem. 1881, [2] **23**, 425; Liebig's Ann. 1882, **215**, 158; Nölting u. Th. Baumann, Berichte 1885, **18**, 1151; Schniter, Berichte 1887, **20**, 2283.

Ausgangsmaterialien: o-Toluidin, Kaliumdichromat.

Darstellung.

40 g o-Toluidin werden in 1 l Wasser mit einer Mischung von 87 ccm concentrirter Schwefelsäure und 160 ccm Wasser gelöst, die Lösung abgekühlt und im Porcellantopf gut umgerührt. Dann werden 40 g sehr fein gepulvertes Kaliumdichromat in sehr kleinen Portionen im Laufe von 1—2 Stunden eingetragen, wobei die Temperatur durch Einwerfen von Eisstücken unter 15° zu halten ist. Ist Alles eingetragen, so rührt man noch eine Stunde um und lässt über Nacht stehen. Dann werden unter Umrühren weitere 66 g Dichromat eingetragen. Die erhaltene Flüssigkeitsmenge, die übrigens stets gut zugedeckt zu halten ist, wird wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestillirt. Es hinterbleiben 28 g dunkel gefärbtes, aber fast reines Chinon, welches durch vorsichtige Sublimation gereinigt werden kann, doch ist das Sublimiren mit Verlust verknüpft in Folge theilweiser Zersetzung.

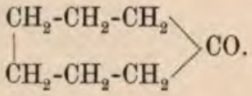
Vorgang.

$$CH_3.C_6H_4.NH_2 + 2O = CH_3.C_6H_3O_2 + NH_3.$$

Vorgang.

Toluchinon bilde schöne goldgelbe, sehr flüchtige Blättchen vom Schmelzpunkt 67° und von durchdringendem chlorartigem Geruch.

Suberon, $C_7H_{12}O_2 = 112,8$.



Synonyma: Heptamethylenketon (Cycloheptanon).

Litteratur: Boussingault, Liebig's Ann. 1836, **19**, 308; Tilley, Liebig's Ann. 1841, **39**, 166; Dale u. Schorlemmer, Liebig's Ann. 1879, **199**, 147; Ladenburg, Berichte 1881, **14**, 2406; Wislicenus u. Mager, Liebig's Ann. 1893, **275**, 357; Markownikoff, Journ. russ. chem. Ges. 1893, 364, 574; Journ. prakt. Chem. 1894, [2] **49**, 409.

Die Darstellung ist im Folgenden ganz nach den Angaben von Wislicenus und Mayer beschrieben; vermuthlich werden sich aber Metallretorten noch besser zu dieser trockenen Destillation eignen und den Vortheil mit sich bringen, dass man etwas grössere Mengen von Material auf einmal der Destillation unterwerfen kann.

Ausgangsmaterial: Korksaurer Kalk (S. 239).

Darstellung.

In kleinen tubulirten Retorten von schwer schmelzbarem Glase werden je 15 g korksauren Calciums der trockenen Destillation unterworfen und dabei die Retortenkugeln durch in zwei Hälften zerlegbare, mittelst Charnier verbundene Hüllen aus Eisenblech der direkten Einwirkung der Flamme entzogen.

Die abgehenden Dämpfe werden in einem gewöhnlichen Kühler condensirt und die Destillate in Vorlagen aufgefangen, welche dicht mit dem Kühlrohre verbunden sind. Das Destillationsprodukt besteht ausser Wasser aus einem braunen, grün fluorescirenden Oele, das unangenehm theerartig riecht. Es beginnt bei 70° zu sieden, doch steigt die Temperatur rasch bis gegen 170°, von wo bis 190° die grösste Menge als hellgrünes Oel übergeht. Als Rückstand bleibt eine schwärzliche, theerartige Flüssigkeit, welche sich bei stärkerem Erhitzen zersetzt. Die zuerst von 70° an destillirende Fraction besteht grösstentheils aus Hexan, der zwischen 170—190° übergehende Antheil dagegen aus Suberon. Das vom Hexan befreite Rohdestillat wird nun im Wasserdampfstrome destillirt, wobei sich das Suberon als hellgrünes Oel in der Vorlage ansammelt. Dasselbe wird vom Wasser durch Ausäthern getrennt und nach dem Abdestilliren des Aethers mit concentrirter Natriumdisulfitlösung geschüttelt. Das Ganze erstarrt zu einem hellgelben Brei perlmutterglänzender Blättchen, welche durch Absaugen und Waschen mit Alkohol und Aether schneeweiss werden und beim Erwärmen mit Sodalösung das reine Suberon als farbloses, angenehm pfefferminzartig riechendes Oel abscheiden. Die Ausbeute an mit Wasserdampf destillirtem Suberon beträgt nach Wislicenus und Mager 18% vom Gewicht des angewendeten korksauren Calciums gleich 35% der theoretischen Ausbeute. Für die Erzielung einer leidlichen Ausbeute ist die Art des Erhitzens sehr wesentlich; bei der Destillation ohne Metallhüllen gewannen Wislicenus und Mager nur 9—10% vom Gewicht des korksauren Kalks.

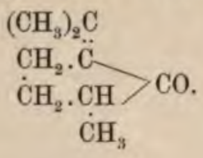
Vorgang.

$$\begin{matrix} CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COO \\ | \\ CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COO \end{matrix}\!\!>\!Ca = \begin{matrix} CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2 \\ | \\ CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO + CaCO_3.$$

Prüfung.

Suberon sei ein angenehm pfefferminzartig riechendes Oel vom Siedepunkt 179—181° und verbinde sich beim Schütteln sofort mit Natriumdisulfit. Von concentrirter Salpetersäure wird das Suberon zu Pimelinsäure oxydirt.

Campherphoron, $C_9H_{14}O = 138{,}7$.



Synonymon: Camphren.

Litteratur: Gerhardt u. Liès, Liebig's Ann. 1849, **72**, 293; König u. Eppens, Berichte 1892, **25**, 262.

Ausgangsmaterial: Camphersaures Calcium (siehe Camphersäure S. 244).

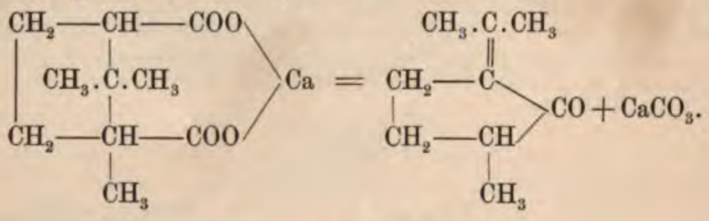
Requisiten: Eine Metallretorte.

Darstellung.

Je 40 g neutrales camphersaures Calcium wird in einer kupfernen Retorte der trockenen Destillation unterworfen und die vereinigten Destillate von etwa 5 solchen Operationen durch Uebertreiben mit Wasserdampf gereinigt. Man scheidet das Oel durch Aetherzusatz vom Wasser und fractionirt mehrmals, wobei das Campherphoron bei 200—205° übergeht.

Vorgang.

Bei der Destillation des camphersauren Calciums findet nach Bredt folgende Umlagerung statt:



Prüfung.

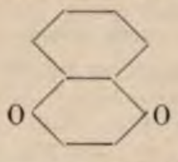
Das Campherphoron bilde eine gewürzhaft riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 200—205°, welche unlöslich in Wasser ist. Sein spec. Gew. betrage bei 20° 0,9614. Von Chromsäuregemisch oder Permanganat wird das Campherphoron zu α-Methylglutarsäure oxydirt.

Löse 5 ccm Brom in Schwefelkohlenstoff zu 50 ccm und lasse diese Bromlösung zu einer Lösung von 2,0 g Campherphoron in 10 ccm Schwefelkohlenstoff aus einer Burette mit Glashahn unter Eiskühlung so lange zutropfen, bis Farbe und Geruch des Broms stehen bleiben. Dazu müssen 20 ccm Bromlösung verbraucht werden. Aus

dem Reactionsprodukt lässt sich das Tribromcampherphoron in Nadeln vom Schmelzpunkt 52° isoliren.

Eine Verbindung des Campherphorons mit Natriumdisulfit ist bis jetzt nicht beschrieben worden. Wenn sich dieselbe unter den üblichen Bedingungen bildet, dürfte sie sich zur Reinigung dieses Ringketons besonders eignen.

α-Naphtochinon, $C_{10}H_6O_2 = 157,6$.



Litteratur: Groves, Liebig's Ann. 1873, **167**, 357; Liebermann, Liebig's Ann. 1876, **183**, 242; Monnet, Reverdin, Noelting, Berichte 1879, **12**, 2306; Plimpton, Journ. of chem. Soc. 1880, **37**, 634; Liebermann, Berichte 1881, **14**, 1796; Miller, Berichte 1881, **14**, 1600; 1884, **17**, Ref. 355; Grandmougin u. Michel, Berichte 1892, **25**, 977.

Ausgangsmaterialien: Salzsaures 1-Amido-4-naphtol (siehe unten), Kaliumdichromat oder Natriumnitrit.

Requisiten: Ein Apparat zur Destillation mit Wasserdampf.

Ueber die Anwendung von Natriumdichromat für die Oxydation der Amidonaphtole zu α- bezw. β-Naphtochinon liegen keine Angaben vor; bei Gebrauch des leichter löslichen Natriumsalzes würde man voraussichtlich in concentrirterer Flüssigkeit oxydiren können.

Darstellung I.

Man löst 200 g salzsaures 1-Amido-4-naphtol in 14 l Wasser und 500 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Theil Schwefelsäure auf 2 Theile Wasser) und giesst diese Lösung in eine Lösung von 300 g Kaliumdichromat in 3 l Wasser ein. Das Naphtochinon fällt sofort in gelben Nadeln aus, die man sofort absaugt, mit Wasser gut auswäscht und zur Reinigung im Wasserdampfstrom destillirt. Auch durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, dem man etwas Schwefelsäure und Kaliumdichromatlösung zugesetzt hat, erhält man die Verbindung sofort rein.

Darstellung II.

50 g salzsaures Amidonaphtol werden in einem Gemisch von 500 ccm Wasser und 200 ccm concentrirter Salzsäure suspendirt. Man rührt durch einen mit der Wasserturbine in Umdrehung versetzten Holzquirl um und lässt 10%ige Natriumnitritlösung so lange

im dünnen Strahle einfliessen, als noch Stickstoffentwickelung erfolgt und der gelbe krystallinische Niederschlag sich noch vermehrt. Nach einstündigem Stehen in der Kälte saugt man das α-Naphtochinon ab und reinigt es wie oben beschrieben.

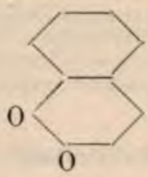
Vorgang.

$$C_{10}H_9NO + O = C_{10}H_6O_2 + NH_3.$$

Prüfung.

α-Naphtochinon bilde gelbe, wie Chinon riechende Nadeln vom Schmelzpunkt 125°, die sich wenig in Ligroïn, etwas in Wasser, leicht in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und in Chloroform lösen. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. In Alkalien löst sich das α-Naphtochinon mit röthlich brauner Farbe. Von schwefliger Säure wird es in der Kälte nicht angegriffen, liefert dagegen beim Erwärmen mit einer salzsauren Zinnchlorürlösung das in federbartartig gruppirten weissen Nadeln krystallisirende Naphtohydrochinon oder 1-4-Dioxynaphtalin.

β-Naphtochinon, $C_{10}H_6O_2 = 157,6$.



Litteratur: Stenhouse u. Groves, Liebig's Ann. 1877, **189**, 153; 1878, **194**, 202; Liebermann u. Jacobson, Liebig's Ann. 1882, **211**, 49; Groves, Journ. chem. Soc. 1884, **45**, 298; Grandmougin u. Michel, Berichte 1892, **25**, 982.

Ausgangsmaterialien: Salzsaures 1-Amido-2-naphtol (siehe unten); Kaliumdichromat.

Das 2-Amido-1-naphtol eignet sich nicht zur Darstellung von β-Naphtochinon, da es sich bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln zu Dinaphtyl-β-Dichinon $O_2C_{10}H_5{-}C_{10}H_5O_2$ condensirt.

Darstellung.

Man schlämmt 150 g salzsaures 1-Amido-2-naphtol in einem erkalteten Gemisch von 500 ccm Wasser und 140 ccm concentrirter Schwefelsäure auf und giesst das Ganze in eine durch eingeworfene Eisstücke gut abgekühlte Lösung von 75 g Kaliumdichromat in

750 ccm Wasser. Es scheidet sich sofort das Naphtochinon als prachtvoller, gelber Niederschlag ab, den man abfiltrirt, gut auswäscht und bei gewöhnlicher Temperatur trocknet. Die Ausbeute beträgt ca. 75 g. Das Naphtochinon ist bei richtig geleiteter Operation vollkommen rein.

Vorgang.

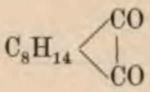
$$C_{10}H_9NO + O = C_{10}H_6O_2 + NH_3$$

Als Nebenprodukt erhält man durch Ausäthern der vom Naphtochinon abfiltrirten Lösung reichliche Mengen von Phtalsäure.

Prüfung.

β-Naphtochinon krystallisirt aus Aether in kleinen rothen Nadeln, aus Benzol in hellorangefarbenen Blättchen, die bei 115—120° sich unter Schwärzung zersetzen. Im Unterschied von α-Naphtochinon ist es geruchlos und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. In Ligroïn ist es schwer löslich, leicht löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und in Chloroform, auch in Alkohol und in Eisessig ist es löslich und nicht unbedeutend in Wasser. Schon in kleinen Mengen starker wässeriger schwefliger Säure löst sich das β-Naphtochinon in der Kälte auf und aus dieser Lösung scheidet sich nach kurzem Stehen das Naphtohydrochinon in silberglänzenden, gestreckten Blättchen vom Schmelzpunkt 60° ab.

Campherchinon, $C_{10}H_{14}O_2 = 165{,}6$.



Litteratur: Claisen u. Manasse, Liebig's Ann. 1893, **274**, 83.

Die Ueberführung von i-Nitrosoverbindungen in die entsprechenden Ketone kann mittelst Amylnitrit (Stock, Inaug.-Dissertation, München 1889; Manasse, Berichte 1888, **21**, 2176) oder salpetriger Säure, aber auch mit Natriumdisulfit (v. Pechmann, Berichte 1887, **20**, 2904) bewirkt werden. Bei dem i-Nitrosocampher ist die salpetrige Säure vorzuziehen.

Ausgangsmaterialien: i-Nitrosocampher, Natriumnitrit.

Darstellung.

Je 9 g i-Nitrosocampher (siehe dieses Präparat), in 15 ccm Eisessig gelöst, werden ganz allmählich mit einer Lösung von 4 g Natriumnitrit in dem doppelten Gewichte Wasser versetzt. Bei dem

Zusatze der ersten Tropfen nimmt die Flüssigkeit eine braunrothe Färbung an. Operirt man vorsichtig und vertheilt durch Umschwenken des Kolbens das Nitrit gleichmässig, so verschwindet letzteres, ohne sich durch das Auftreten salpetriger Dämpfe bemerkbar zu machen. Nach kurzer Zeit beginnt sich die Lösung zu erwärmen, die dunkelbraunrothe Färbung geht in eine gelbgrüne über und die bis dahin mässige Gasentwickelung wird ziemlich lebhaft; einer zu starken Erhitzung muss durch zeitweiliges Eintauchen des Kolbens in Wasser vorgebeugt werden. Nach einiger Zeit mässigt sich die Reaction und kann dann durch kurzes Erhitzen über freier Flamme zu Ende geführt werden. Wenn keine Gasentwickelung mehr zu bemerken ist, kühlt man ab und versetzt mit viel Wasser, worauf das Chinon sich als ein goldgelber, krystallinischer Niederschlag abscheidet.

Das abgesaugte Produkt wird durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, wobei zu beachten ist, dass durch die grosse Flüchtigkeit des Chinons Verluste entstehen können. Durch Sublimation wird es in goldgelben glänzenden Nadeln, durch langsames Verdunsten der ätherischen Lösung in harten prismatischen Krystallen erhalten.

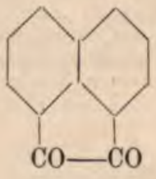
Vorgang.

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C{=}NOH \\ | \\ CO \end{matrix}\right. + HNO_2 = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} CO \\ | \\ CO \end{matrix}\right. + N_2O + H_2O.$$

Prüfung.

Campherchinon besitzt einen süsslichen und campherartigen Geruch, ist leicht löslich in Alkohol mit gelber Farbe, schwerer in Benzol und in heissem Wasser und schmilzt bei 198°. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Camphersäure.

Acenaphtenchinon, $C_{12}H_6O_2 = 181,6$.



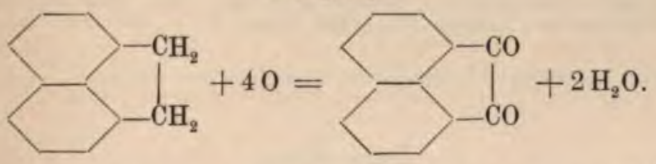
Litteratur: Graebe u. Veillon, Berichte 1887, **20**, 659; Graebe u. Gfeller, Liebig's Ann. 1893, **276**, 3.

Ausgangsmaterialien: Acenaphten, Natriumdichromat.

Darstellung.

50 g Acenaphten werden unter einem Abzuge mit 350 ccm Eisessig in einer Porcellanschale von 4 l Inhalt auf 95° erwärmt und nach Wegnahme der Flamme auf einmal 220 g fein gepulvertes Natriumdichromat eingetragen. Indem man die Mischung mit einem Glasstabe gut umrührt, tritt nach wenigen Augenblicken eine sehr heftige Reaction ein: der Eisessig erwärmt sich bis zum heftigen Sieden unter starkem Schäumen. Die Oxydation vollendet sich ohne äussere Wärmezufuhr in wenigen Minuten. Der in der Schale verbliebene dicke grüne Brei wird mit $1^1/_4$ l heissem Wasser digerirt, um die Chromsalze zu lösen und auf dem Nutschenfilter abgesaugt. Nach dem Auswaschen hinterbleibt ein rothgefärbter Krystallkuchen, den man auf dem Wasserbade eine Stunde lang mit 350 ccm 10%iger Sodalösung digerirt und nochmals auf dem Saugfilter sammelt. Das alkalische Filtrat dient zur Darstellung von Naphtalsäure (siehe S. 246). Das auf dem Filter hinterbliebene rohe Chinon wird in einem Kolben mit 200 ccm käuflicher Natriumdisulfitlösung (von 40% $NaHSO_3$) unter gutem Durchschütteln kurze Zeit erwärmt, mit 400 ccm heissem Wasser verdünnt, noch einige Zeit bis zum Sieden erwärmt und heiss filtrirt, worauf man den Rückstand nochmals in der gleichen Weise mit etwa 120 ccm Natriumdisulfit behandelt. Die Filtrate[1] werden zum Sieden erhitzt, heiss mit einer Mischung von 120 ccm concentrirter Schwefelsäure und 120 ccm Wasser versetzt und so lange gekocht, als noch schweflige Säure entweicht. Das in Form feiner gelber Nadeln ausgeschiedene Acenaphtenchinon ist sofort rein. Man sammelt es auf dem Saugfilter, wäscht mit heissem Wasser, dann mit kaltem Alkohol aus und trocknet das Chinon auf dem Wasserbade.

Vorgang.



Das gleichzeitig gebildete Naphtalsäureanhydrid $C_{10}H_6{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}}\!>\!O$ wird durch die Digestion mit heisser Sodalösung verseift und geht in Form von naphtalsaurem Natron in Lösung. Die weitere Reinigung des Chinons beruht auf seiner Fähigkeit, sich mit Disulfit zu einer löslichen Verbindung zu vereinigen.

Prüfung.

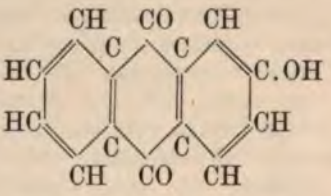
Acenaphtenchinon sublimire beim Erhitzen in Nadeln von rein gelber Farbe und zeige den Schmelzpunkt 261°. 1 g löse sich in

[1] Beim Erkalten lassen dieselben die Disulfitverbindung des Chinons zum Theil ausfallen.

25 ccm siedendem Eisessig; die Lösung lasse beim Erkalten 0,96 g wieder auskrystallisiren. Das Chinon löst sich auch in heissem Benzol und Toluol, aber sehr wenig in Alkohol. Seine Disulfitverbindung $C_{12}H_6O_2$, $HNaSO_3 + 2\,H_2O$ bilde farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle. Löse ein wenig Acenaphtenchinon in 5 ccm Eisessig, gieb zu der erkalteten Mischung einen Tropfen Thiophen und füge allmählich unter Umschütteln concentrirte Schwefelsäure hinzu. Es bildet sich eine dunkelgrüne Lösung, aus welcher Chloroform einen blauen bis blauvioletten Farbstoff aufnimmt.

---

m-Oxyanthrachinon, $C_{14}H_8O_3 = 223,5$.



Litteratur: Graebe u. Liebermann, Liebig's Ann. 1871, **160**, 141; Boettger u. Petersen, Liebig's Ann. 1873, **166**, 151; Caro u. Bayer, Berichte 1874, **7**, 969; Liebermann u. O. Fischer, Berichte 1875, **8**, 975; Claus, Berichte 1875, **8**, 531; Willgerodt, Jahresber. **1875**, 450; Liebermann, Liebig's Ann. 1876, **183**, 208; Perger, Berichte 1878, **12**, 1569; Liebermann u. Simon, Liebig's Ann. 1882, **212**, 25; Liebermann u. Kostanecki, Liebig's Ann. 1887, **240**, 263; Lellmann u. Schliemann, Liebig's Ann. 1892, **270**, 208.

Ausgangsmaterial: Anthrachinonmonosulfosaures Natrium.

Darstellung.

500 g anthrachinonmonosulfosaures Natron (käuflich) werden im Metalldigestor oder einfacher in einem Papin'schen Drucktopf mit 2½ l 20%iger Natronlauge innig gemischt und 3—4 Stunden lang auf 155—165° erhitzt. Die kirschrothe Schmelze wird in Wasser gelöst, kochend mit Salzsäure gefällt, abgesaugt und der aus einem Gemenge von Oxyanthrachinon und Alizarin bestehende Niederschlag mit Barytwasser gekocht, um das Alizarin als unlösliche Barytverbindung abzuscheiden. Nach dem Erkalten filtrirt man, fällt die rothe Lösung des m-Oxyanthrachinonbaryums mit Salzsäure und krystallisirt den Niederschlag zweimal aus kochendem Alkohol um. Ausbeute: ca. 150 g m-Oxyanthrachinon, entsprechend 40% der Theorie.

Vorgang.

$$C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_3.SO_3Na + NaOH = C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_3.OH + Na_2SO_3.$$

Bei Einhaltung der angegebenen Verhältnisse bleibt ein Theil der angewendeten Sulfosäure unverändert; dies lässt sich nicht umgehen, da bei energischerer Einwirkung des Alkalis immer mehr Alizarin entsteht:

$$C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_3.OH + O = C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2(OH)_2.$$

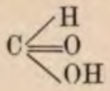
Prüfung.

m-Oxyanthrachinon bilde glänzende goldgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 305°.

E. Gruppe der Carbonsäuren und Ester.

I. Monocarbonsäuren.

Ameisensäure, $CH_2O_2 = 45{,}9$.



Synonyma: Acidum formicicum (Methansäure).

Litteratur: Berthelot, Ann. chim. phys. 1856, [3] **46**, 477; Liebig's Ann. 1856, **97**, 125; Lorin, Zeitschr. f. Cem. **1865**, 692; Jahresber. **1870**, 644; Ann. chim. phys. 1873, [4] **29**; Jahresber. **1875**, 505; Bulletin 1876, **25**, 520; Portes u. Ruyssen, Compt. rend. 1876, **82**, 1504 (Titration); Bannow, Berichte 1876, **9**, 4; Petterson u. Ekstrand, Berichte 1880, **13**, 1191; Petterson, Journ. prakt. Chem. 1881, [2] **24**, 296; Lorin, Compt. rend. 1881, **92**, 1420; Bulletin 1882, **37**, 104; Kahlbaum, Berichte 1883, **16**, 2480; Maquenne, Bulletin 1888, **50**, 662; Mohr, Oudemans, Hager, Fresenius, Zeitschr. analyt. Chem. 1888, **27**, 203; Schmidt, Zeitschr. phys. Chem. 1891, **7**, 466.

Die Darstellung der wasserhaltigen Ameisensäure nach Berthelot bietet keine Schwierigkeiten, das Verfahren von Lorin liefert direkt zwar eine starke, aber auch nicht wasserfreie Säure. Auch bei der Darstellung von Allylalkohol (S. 95) und von Lävulinsäure erhält man die Säure als Nebenprodukt.

I. **Darstellung** wasserhaltiger Säure nach Berthelot.

Ausgangsmaterialien: Oxalsäure, Glycerin (vgl. Allylalkohol S. 95).

In einer 2 l fassenden Retorte mit angeschlossenem Kühler und luftdicht verbundener, tubulirter Vorlage werden 1 kg krystallisirte käufliche Oxalsäure und 1 kg käufliches nicht weiter entwässertes Glycerin mit eingesenktem Thermometer destillirt. Die unter lebhafter Entwickelung von Kohlensäure verlaufende Reaction beginnt bei 90°; wenn aus dem Abflussrohr der Vorlage keine

Kohlensäure mehr entweicht, giebt man in zwei Portionen noch je 300 g Oxalsäure zu. Ist die Kohlensäureentwickelung auch nach der letzten Zugabe der Oxalsäure beendet, so verdünnt man den Retorteninhalt mit einem halben Liter Wasser, destillirt ca. einen halben Liter Flüssigkeit ab und wiederholt die Wasserzugabe noch viermal, nach jeweiligem Wasserzusatz immer eine entsprechende Säuremenge abdestillirend. Bei der ganzen Operation darf die Temperatur nicht über 100° steigen. Das Destillat betrage etwa 4 l. Der in der Retorte verbleibende Rückstand dient zur Darstellung von Ameisensäureallylester (siehe unten).

II. Darstellung wasserfreier Säure.

Ausgangsmaterial: Käufliche Ameisensäure von 50% Gehalt.

Da die wasserhaltige Ameisensäure fabrikmässig dargestellt wird und in beliebigen Quantitäten wohlfeil zu haben ist, wird man sich im Laboratorium auf die Gewinnung der wasserfreien Säure aus dem wasserhaltigen Handelsprodukte beschränken.

500 ccm käufliche wässerige Ameisensäure vom spec. Gew. 1,12 (ca. 50%ig) werden mit 600 g Bleiglätte in einem Porcellantopf auf dem Wasserbade erhitzt, zum Schluss noch etwas aufgeschlämmtes Bleiweiss bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung zugegeben, mit 4 l heissem Wasser verdünnt, durch Einleiten von Dampf zum Sieden gebracht und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt ameisensaures Blei in glänzenden Säulen oder Nadeln. Der Filterrückstand wird noch mit etwas heissem Wasser ausgekocht und mit der Mutterlauge gemeinsam eingedampft, um eine zweite Krystallisation zu erzielen. Das ameisensaure Blei wird bei 100° sorgfältig getrocknet und je 400 g mit dem gleichen Gewicht frisch ausgeglühten Sandes gemischt unter Einleiten von mit Chlorcalcium getrocknetem Schwefelwasserstoffgas in einem Oelbad auf 130° erhitzt. In der gekühlten Vorlage sammelt sich die Ameisensäure, welche man zu vollständiger Entwässerung noch einige Stunden über gepulvertem Borsäureanhydrid stehen lässt, dann klar abgiesst und auf freier Flamme destillirt.

Vorgang.

Die Einwirkung der Bleiglätte auf die Säure erfolgt etwas langsam; andererseits würde man durch Anwendung überschüssiger Glätte die Bildung basischer Salze veranlassen. Daher ist zum Schluss die Anwendung von Bleiweiss angezeigt.

$$\begin{matrix} HCOO \\ HCOO \end{matrix}\!\!>\!Pb + H_2S = 2\,HCOOH + PbS.$$

Prüfung.

Wasserfreie Ameisensäure bilde eine stechend riechende Flüssigkeit, die unter 0° krystallisirt und bei 8,43° schmilzt. Die Säure

siede bei 100,8° und zeige bei 19,8° das spec. Gew. 1,2201. Um die Ameisensäure von Essigsäure zu unterscheiden oder zu trennen schüttle man eine mit Wasser stark verdünnte Probe mit Silberoxyd in der Wärme: essigsaures Silber geht in Lösung und krystallisirt aus dem Filtrat, während die Ameisensäure unter Bildung von metallischem Silber in Kohlensäure übergeht.

Zur Gehaltsbestimmung einer unreinen oder verdünnten Säure werden 25 ccm etwa 10%iger Ameisensäure mit 200 ccm einer 4,5%igen Sublimatlösung unter Zusatz von 5 g Natriumacetat 1½ Stunden im Kolben im Wasserbade erhitzt, auf 500 ccm verdünnt und vom Quecksilberchlorür abfiltrirt. Im Filtrate bestimmt man den Gehalt an unverändertem Quecksilberchlorid, indem man die Flüssigkeit in eine Bürette füllt und eine Lösung von 1 g Jodkalium damit titrirt. Die Gehaltsbestimmung einer wässerigen Säure kann auch durch das specifische Gewicht erfolgen.

Specifisches Gewicht der Ameisensäure.

Gehalt an CH_2O_2	Spec. Gew. bei 15°	Gehalt an CH_2O_2	Spec. Gew. bei 15°
10%	1,025	60%	1,142
20	1,053	70	1,161
30	1,080	80	1,180
40	1,105	90	1,201
50	1,124	100	1,223

Essigsäure (wasserfrei), $C_2H_4O_2 = 59,9$.

CH_3-COOH.

Synonyma: Eisessig (Aethansäure).

Litteratur: Roscoe, Liebig's Ann. 1863, **125**, 325; Oudemans, Zeitschr. f. Chem. **1866**, 750; Landolt, Liebig's Ann. 1868, Suppl.-Band, **6**, 157; Rudorff, Berichte 1870, **3**, 390; Linnemann, Liebig's Ann. 1871, **160**, 214; Grimaux, Jahresber. **1873**, 24; Duslaux, Ann. chim. phys. 1878, [5] **13**, 94; Sonstadt, Jahresber. **1878**, 34; Peterson, Journ. prakt. Chem. 1881, [2] **24**, 296; Schmidt, Zeitschr. phys. Chem. 1888, **7**, 466; Lüdeking, Jahresber. **1886**, 216.

Ausgangsmaterial: Eisessig (käuflicher).

Darstellung.

3 l käuflicher Eisessig wird in einem 5 l fassenden, mit seitlich gewendetem Hals auf einem Strohkranz liegenden, gut ver-

stopften Kolben bei Winterkälte zur Krystallisation gebracht. Nachdem etwa $^3/_4$ der Säure erstarrt sind, giesst man durch vorsichtiges Neigen des Kolbens die flüssig gebliebene Säure ab, schmilzt den so gereinigten Eisessig durch Eintauchen des lose verstopften Kolbens in warmes Wasser und wiederholt das Ausfrieren noch zweimal.

Vorgang.

Wasserhaltige Essigsäure schmilzt niedriger als die reine Säure; daher bleibt das Wasser in der Mutterlauge der Krystallisationen, wenn die Essigsäure nicht zu verdünnt ist:

Schmelzpunkte der Essigsäure (Rüdorff, Grimaux, Sonstadt).

Wassergehalt	Schmelzpunkt	Wassergehalt	Schmelzpunkt
0 %	+ 17,5°	13,04 %	− 0,2°
0,5	+ 15,65	33,56	− 20,5
1	+ 14,8	38,14	− 24,0
2,91	+ 11,95	44,5	− 22,3
4,76	+ 9,4	49,4	− 19,8
9,91	+ 3,6	83,79	− 5,4

Prüfung.

Siedepunkt 118°; spec. Gew. 1,05 bei 20°. Ausser auf den Schmelzpunkt und Siedepunkt bezieht sich die Prüfung der wasserfreien Essigsäure namentlich auf organische und anorganische nicht flüchtige Verunreinigungen, die bei käuflichen Präparaten selten ganz fehlen. Verdampfe 10 g in einer Platinschale auf dem Wasserbade: es darf kein sichtbarer oder gar wägbarer Rückstand hinterbleiben. Ein als reiner Eisessig bezogenes Handelspräparat ist zu beanstanden, wenn 50 g mehr als 0,0010 g Abdampfrückstand hinterlassen (Krauch).

10 g, mit 150 ccm Wasser erhitzt, dürfen auf Zugabe von Chlorbaryum auch nach einigen Stunden keinen Niederschlag von Baryumsulfat geben.

5 g, auf 50 ccm verdünnt, dürfen auf Zusatz verdünnter Salpetersäure und Silbernitrat keine Veränderung zeigen (Salzsäure).

5 g, mit 15 ccm Wasser verdünnt, dürfen 3 ccm Hundertstelnormal-Permanganatlösung bei $^1/_4$stündigem Stehen nicht entfärben.

Wässerige Essigsäure kann nach ihrem specifischen Gewicht beurtheilt werden.

Specifisches Gewicht der Essigsäure bei 15° (Oudemans).

Gewichts-procente Essigsäure	Spec. Gew.	Gewichts-procente Essigsäure	Spec. Gew.
0	0,9992	55	1,0653
5	1,0067	60	1,0685
10	1,0142	65	1,0712
15	1,0214	70	1,0733
20	1,0284	75	1,0746
25	1,0350	80	1,0748
30	1,0412	85	1,0739
35	1,0470	90	1,0713
40	1,0523	95	1,0660
45	1,0571	100	1,0553
50	1,0615		

Man beachte, dass den specifischen Gewichten von 1,0553 bis 1,0748 je zwei Säuren von verschiedenem Gehalte entsprechen und dass in der Nähe des Dichtigkeitsmaximums das specifische Gewicht nur sehr langsam zu- und abnimmt. Man ziehe daher die Schmelzpunktbestimmung zur Controlle heran oder titrire einige Gramm der Säure in verdünnter wässeriger Lösung bei Gegenwart von Phenolphtaleïn mit kohlensäurefreier Normal-Kalilauge (1 ccm Normallauge entspricht 0,05986 g $CH_3.COOH$).

Auch die Löslichkeit einiger ätherischer Oele in Essigsäure lässt sich dazu benutzen, um rasch die ungefähre Stärke dieser Säure zu ermitteln. Mische 1 ccm Citronenöl mit 1 ccm der zu prüfenden Essigsäure. Wenn klare Lösung eintritt, enthält die Säure nicht mehr als 2% Wasser. Falls die zu prüfende Säure diese Citronenölprobe nicht aushält, so mische 1 ccm davon mit 1 ccm Nelkenöl. Entsteht auch hier keine klare Flüssigkeit, so hat die Essigsäure weniger als 90%.

α-β-Dibrompropionsäure, $C_3H_4Br_2O_2 = 231,3$.

CH_2Br-CHBr-COOH.

Synonyma: Acrylsäuredibromid (2-3-Dibrompropansäure).

Litteratur: Friedel u. Machuca, Liebig's Ann. 1862/63, Suppl.-Band **2**, 73; Münder u. Tollens, Liebig's Ann. 1873, **167**, 226; Caspary u. Tollens, Liebig's Ann. 1873, **167**, 256; Philippi u. Tollens, Liebig's Ann. 1874, **171**, 337; Linnemann u. Peul, Berichte 1875, **8**, 1097; Tollens, Berichte 1875, **8**, 1448, 1452; Zepharovich, Jahresber. **1878**, 693; Weger, Liebig's Ann. 1883, **221**, 84.

Ausgangsmaterial: Dibrompropylalkohol (S. 97).

Darstellung.

Man bringt in eine Retorte 100 g Dibrompropylalkohol, 100 ccm gewöhnliche concentrirte Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) und 40 ccm rauchende Salpetersäure (spec. Gew. 1,54) und erhitzt im Wasserbade längere Zeit auf 30—40°. Man steigert die Temperatur sehr allmählich und erhitzt zuletzt 6 Stunden auf 100°. Eine lose an die Retorte angeschlossene Vorlage nimmt die abdestillirende Flüssigkeit auf. Beim Erkalten des Destillationsrückstandes erhält man beträchtliche Mengen weisser Krystalle, welche man abpresst, mit wenig Wasser unter Erwärmen schmilzt und dies so lange wiederholt, bis die beim Abkühlen in Eiswasser ausgeschiedene Säure den constanten Schmelzpunkt 64° zeigt. Die Ausbeute beträgt 68 g an krystallisirter Säure. Verwendet man einen rohen, unter vermindertem Druck etwa innerhalb 10 Graden übergehenden Dibrompropylalkohol, so tritt mitunter beim Abkühlen des Destillationsrückstandes nicht sofort Krystallisation ein. Man mischt dann die ölige Flüssigkeit mit etwas Wasser, erhitzt im Wasserbade um Wasser und Salpetersäure wieder zu verdunsten und stellt über Schwefelsäure zur Krystallisation. Auch durch Destillation im Vacuum dürfte sich die Säure rein erhalten lassen.

Vorgang.

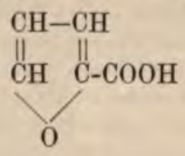
$$CH_2Br.CHBr.CH_2OH + 2O = CH_2Br.CHBr.COOH + H_2O.$$

Prüfung.

Dibrompropionsäure bilde farblose, schöne rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 64° und an Propionsäure erinnerndem, aber nicht stechendem Geruch. Im Wasser ist sie sehr leicht löslich und wirkt auf die Haut gebracht ätzend (unreine Säure mehr als ganz reine). Erhitzt man die Säure über ihren Schmelzpunkt, so geht sie in eine bei 51° schmelzende Modification über, die in compakten Prismen krystallisirt und allmählich in die bei 64° schmelzende Modification zurückverwandelt wird. In einer geschmolzenen Probe der Säure lassen sich beide Formen willkürlich durch Berührung mit geringen Mengen der beiden Krystallformen hervorrufen.

Die Salze zersetzen sich leicht unter Abspaltung von Brommetall.

Brenzschleimsäure, $C_5H_4O_3 = 111,7$.



Synonymon: Furancarbonsäure.

Litteratur: Houton, Ann. chim. phys. 1878, [2] **9**, 365; Schwanert, Liebig's Ann. 1860, **116**, 257; Ulrich, Jahresber. **1860**, 269; Limpricht, Liebig's Ann. 1873, **165**, 279; Heinzelmann, Liebig's Ann. 1878, **193**, 184; Hill, American chem. Journ. 1881/82, **3**, 38; Tiemann, Berichte 1884, **17**, 249; Bieler u. Tollens, Liebig's Ann. 1890, **258**, 119; Schiff, Liebig's Ann. 1891, **261**, 254; Volhard, Liebig's Ann. 1891, **261**, 379; Tromsdorff, Gmelin's Handbuch der organ. Chemie **5**, 474.

Ausgangsmaterialien: Furfurol, Kaliumpermanganat.

Darstellung.

In einen grossen emaillirten Eisentopf bringt man 96 g Furfurol und 3 l Wasser, in dem vorher 260 g Aetzkali aufgelöst worden sind. Man lässt aus einem Hahntrichter eine Lösung von 105 g Kaliumpermanganat in 4 l Wasser zufliessen und sorgt durch Einwerfen von Eis (ca. 1 kg), dass die Temperatur der Flüssigkeit 20° nicht übersteigt. Nachdem alles Permanganat zugesetzt ist, wird aufgekocht — eventuell durch Dampfeinleiten — der Hyperoxydniederschlag abfiltrirt und mit kochendem Wasser nachgewaschen. Man neutralisirt genau mit Salzsäure, dampft unter Zusatz von etwas Zinkstaub auf ein kleines Volumen ein und fällt mit Salzsäure. Das Filtrat enthält noch erhebliche Mengen Brenzschleimsäure, welche durch Extraction mit Aether isolirt werden und nach dem Abdestilliren des Aethers in dunkelgrauen Blättern krystallisirt hinterbleiben. Ausbeute an roher Säure: 89 g. Man reinigt die Säure durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle.

Will man ein ganz farbloses Produkt haben, so sublimirt man die Säure zweckmässig im luftverdünnten Raum. Man bringt die rohe Säure zwischen Asbestpfropfen in ein Glasrohr, welches in einem Luftbade erhitzt wird. Das eine Ende des Rohres steht mit einer Vorlage und der Wasserluftpumpe in Verbindung, während das andere Ende ein mit Quetschhahn versehenes Röhrchen trägt, durch welches man trockene Luft eintreten lässt. Unter 50—60 mm Druck sublimirt die Säure leicht bei 130—140°.

Vorgang.

$$3\,C_5H_4O_2 + 2\,KMnO_4 + KOH = 3\,C_4H_3O.COOK + 2\,MnO_2 + 2\,H_2O.$$

Die Säure färbt sich sehr leicht dunkel; daher empfiehlt es sich, sie nur in neutraler Lösung einzudampfen und sich des Zinkstaubs und der Thierkohle als Entfärbungsmittel zu bedienen.

Prüfung.

Die aus Wasser krystallisirte Säure bildet derbe Nadeln oder auch Blätter, welche nur schwach gelb sein dürfen. Die sublimirte Säure bilde lange weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 132°.

Angelicasäure, $C_5H_8O_2 = 99{,}8$.

$$\begin{array}{l} CH_3\text{-}C\text{-}H \\ \quad\;\; \| \\ CH_3\text{-}C\text{-}CO.OH \end{array}$$

Litteratur: Jaffé, Liebig's Ann. 1865, **135**, 291; Kopp, Liebig's Ann. 1879, **195**, 81; Pagenstecher, Liebig's Ann. 1879, **195**, 108; Wislicenus u. Pückert, Liebig's Ann. 1889, **250**, 242.

Ausgangsmaterialien: Römisch Kamillenöl, Aetzkali.

Darstellung.

Je 100 g Römisch Kamillenöl werden mit einer Lösung von 51 g reinen Aetzkalis, welches in 51 ccm Wasser gelöst ist, in einer Pulverflasche mit eingeschliffenem Glasstopfen so lange heftig geschüttelt, bis das Ganze unter beträchtlicher Wärmeentwickelung zu einem steifen Krystallbrei erstarrt ist. Nach eintägigem Stehen wird derselbe mit möglichst wenig Wasser durchgeschüttelt, wobei sich die bei der Verseifung frei werdenden Alkohole als leichtere Schicht abscheiden. Die wässerige Salzlösung wird durch den Scheidetrichter getrennt und mit 60 ccm eines Gemisches gleicher Volumina Wasser und concentrirter Schwefelsäure zersetzt. Die Säuren schüttelt man nun mit Aether aus. Nach dem Verdunsten desselben hinterbleiben die Säuren als bald erstarrendes Oel. Der Krystallbrei wird dann auf dem Filter abgesogen, zwischen Filtrirpapier stark gepresst und für sich destillirt. Bei 185° geht die Angelicasäure vollständig über. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus wenig Aether erhält man die Angelicasäure rein vom Schmelzpunkt 45—46°. Das abgesogene flüssige Säuregemisch giebt bei der Destillation noch etwas Angelicasäure.

Die Ausbeute beträgt 15% vom Gewichte des angewandten Kamillenöls.

Vorgang.

Im Römischen Kamillenöl befinden sich verschiedene Ester der Angelicasäure, welche durch die Behandlung mit Aetzkali ver-

seift werden. Kochen ist dabei zu vermeiden, da die Angelicasäure sonst in Tiglinsäure übergeht. Durch fractionirte Destillation trennt man die Angelicasäure von den übrigen im Kamillenöl als Ester befindlichen Säuren.

Prüfung.

Angelicasäure bilde monokline lange Säulen und Nadeln vom Schmelzpunkt 45—46°, welche gewürzhaft riechen, in kaltem Wasser schwer, dagegen leicht in heissem löslich sind. Angelicasäure geht durch anhaltendes Kochen in Tiglinsäure über, ebenso beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure. Beim Schmelzen mit Aetzkali zerfällt sie in Essigsäure und Propionsäure.

Tiglinsäure, $C_5H_8O_2 = 99{,}8$.

$$\begin{array}{c} \text{H-C-CH}_3 \\ \| \\ \text{CH}_3\text{-C-COOH} \end{array}$$

Synonyma: α-Methylcrotonsäure (2-Methyl-2-butensäure).

Litteratur: Frankland u. Duppa, Liebig's Ann. 1865, **136**, 9; Demarçay, Berichte 1876, **9**, 1933; Rohrbeck, Liebig's Ann. 1877, **188**, 235; Kopp, Liebig's Ann. 1879, **195**, 81; Rücker, Liebig's Ann. 1880, **201**, 61; Wislicenus u. Pückert, Liebig's Ann. 1889, **250**, 243.

Ausgangsmaterialien: Methylacetessigester (siehe unten), Alkohol, Natriumamalgam.

Darstellung.

Je 10 g Methylacetessigester werden in einem geräumigen Erlenmeyer'schen Kolben mit 30 ccm Wasser und dann mit so viel Alkohol versetzt, dass eine homogene Lösung entsteht. Zu dieser giebt man in kleinen Portionen je 150 g 2%iges Natriumamalgam und hält durch hinzugefügte Schwefelsäure die Reaction des Gemisches schwach sauer. Vor jedem neuen Amalgamzusatz entfernt man das flüssige Quecksilber und trennt das ausgeschiedene schwefelsaure Natrium durch Absaugen von der Flüssigkeit. Nachdem man mit wenig Alkohol nachgewaschen hat, wird das Filtrat weiter mit Amalgam behandelt. Die Reduction wird in ungefähr drei Tagen durchgeführt, alsdann die genau neutralisirte Lösung zur Trockne verdunstet und dem gepulverten Rückstande das Natriumsalz der α-Methyl-β-Oxybuttersäure durch absoluten Alkohol erschöpfend entzogen. Nach vollständigem Abdunsten des Alkohols zersetzt man das Salz mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt die Säure mit Aether aus.

Nach Verdunstung des Aethers destillirt man die α-Methyl-

β-Oxybuttersäure aus dem Oelbade. Bei ca. 200° tritt die Zersetzung in Wasser und Tiglinsäure ein, die sich im Destillat ohne Weiteres in schönen Krystallen abscheidet.

Vorgang.

1) $CH_3\text{-}CO\text{-}CH<^{CH_3}_{COOH} + 2\,H = CH_3\text{-}CHOH\text{-}CH<^{CH_3}_{COOH}$

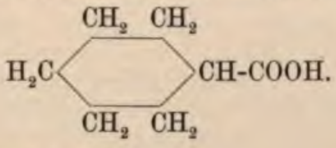
2) $CH_3\text{-}CHOH\text{-}CH<^{CH_3}_{COOH} = CH_3\text{-}CH{=}C<^{CH_3}_{COOH} + H_2O.$

Prüfung.

Tiglinsäure bilde trikline Tafeln und Säulen, welche nach Benzoësäure riechen und bei 64,5° schmelzen. Sie ist reichlich in heissem, ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich.

Das Kalksalz $[CH_3\text{-}CH{=}C(CH_3)\text{-}COO]_2Ca + 3\,H_2O$ ist viel leichter löslich in siedendem Wasser, als das der Angelicasäure.

Hexahydrobenzoësäure, $C_7H_{12}O_2 = 127,7$.



Synonymon: Hexamethylencarbonsäure.

Litteratur: Markownikoff, Berichte 1892, **25**, 370, 3357; Aschan, Liebig's Ann. 1892, **271**, 260; Berichte 1892, **25**, 3658; Haworth u. Perkin jun. Berichte 1893, **26**, 2248.

Ausgangsmaterialien: Benzoësäure, Amylalkohol, Natriummetall.

Darstellung.

Man erhitzt 40 g Natrium auf dem Sandbade in einem Rundkolben von 2 l Inhalt, der mit einem langen Kühler versehen ist, zum Schmelzen und giesst dann auf einmal eine kochende Lösung von 20 g Benzoësäure in 430 ccm Amylalkohol hinzu. Nach der vorübergehenden ersten stürmischen Reaction erhitzt man die Flüssigkeit auf den freien Flammen eines Volhard'schen Gasofens zum Kochen und führt das Erwärmen so lange fort, bis das ganze Natrium gelöst ist, wozu gewöhnlich drei Stunden nöthig sind. Nun giesst man zur erkalteten Masse eine Mischung von 55 ccm concentrirter Schwefelsäure und 110 ccm Wasser, trennt die alkoho-

lische Lösung durch den Scheidetrichter von der wässerigen Schicht und schüttelt letztere nochmals mit 50 ccm Amylalkohol, vereinigt beide alkoholische Lösungen und destillirt, bis die Siedetemperatur des Alkohols erreicht wird. Die so vom Wasser befreite alkoholische Lösung wird wiederholt (drei- bis viermal) mit Natrium bearbeitet. Sodann wird das Alkoholat in Wasser gelöst, die Alkoholschicht abgehoben und nach dem theilweisen Neutralisiren mit Schwefelsäure die wässerige Lösung bis zum vollständigen Austreiben des Alkohols gekocht.

Nach der Neutralisation bis zur schwach alkalischen Reaction wird die wässerige Lösung rasch auf 0° abgekühlt und das sich in kleinen Krystallen abscheidende Glaubersalz auf dem Nutschenfilter abgesaugt.

Um die Hydrosäuren von der Benzoësäure zu trennen, wird das Filtrat in einer grossen Retorte bis zu einer bleibenden Trübung mit Schwefelsäure versetzt und destillirt. Nachdem der grösste Theil der Säure ölig übergegangen ist, giesst man in die Retorte von Zeit zu Zeit noch verdünnte Schwefelsäure in kleinen Portionen und destillirt, so lange noch Oel übergeht. Sobald aber Benzoësäurekrystalle im Kühler erscheinen, unterbricht man die Operation.

Trotzdem ist natürlich etwas Benzoësäure im Destillat enthalten. Um diese völlig zu entfernen, muss man das Destillat nochmals unter Zusatz einer kleinen Menge Aetznatron destilliren. Das so gewonnene Destillat wird nachher mit etwas überschüssiger Natronlauge versetzt, concentrirt und nach der Abscheidung der organischen Säuren durch eine Mineralsäure mit leichtem Petroleumäther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit calcinirtem Glaubersalz und Abtreiben des Petroleumäthers fractionirt man das Säuregemisch unter Anwendung eines Dephlegmators. Der Siedepunkt bleibt in der Nähe des Siedepunktes der Valeriansäure stehen, welche aus dem Destillat 170—190° herausfractionirt wird. Bei weiterem Fractioniren erhält man Destillate vom Siedepunkt 190 bis 220°, 220—228° und als Hauptportion 228—240°, die hauptsächlich bei 233—237° siedet. Das Destillat 240—260° ist unbedeutend und enthält oft noch etwas Benzoësäure.

Die Hauptportion wird in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz auf —20° abgekühlt; wobei sich Hexahydrobenzoësäure in Krystallen abscheidet. Sollte die Krystallisation nicht gleich stattfinden, so regt man sie dadurch an, dass man einige genau bei 233—234° aufgefangene Tropfen im Reagenzrohr bei —20° zum Erstarren bringt und diese Krystalle der Hauptmasse zugiebt. Die Krystalle werden bei Winterkälte abgesaugt und auf einem Thonteller bei 0° getrocknet. Die nicht krystallisirenden Antheile werden weiter fractionirt und beim Abkühlen dann noch weitere Mengen krystallisirter Hexahydrosäure gewonnen.

Vorgang.

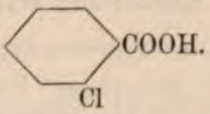
$$C_6H_5.COOH + 6H = C_6H_{11}.COOH.$$

Neben der Hexahydrosäure bildet sich stets auch Tetrahydrobenzoësäure in wechselnder Menge, welche die Krystallisation der Hexahydrosäure sehr erschwert. Die Bedingungen zur Vermeidung der Bildung der Tetrahydrosäure sind bis jetzt nicht bekannt.

Prüfung.

Hexahydrobenzoësäure bilde Krystalle vom Schmelzpunkt 28 bis 29,5° und vom Siedepunkt 234,5—235°. Der Geruch der reinen Säure ist schwach und erinnert theils an Valeriansäure, theils an Oxalsäureäthylester. Die Krystalle sind hygroskopisch, an der Luft zerfliesslich und wenig in kaltem Wasser löslich. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Benzin ist die Säure sehr leicht löslich. Durch Kaliumpermanganat wird die alkalische Lösung der Hexahydrobenzoësäure nicht so schnell in der Kälte oxydirt als die der Tetrahydrobenzoësäure.

Ortho-Chlorbenzoësäure, $C_7H_5O_2Cl = 156,1$.



Litteratur: Kolbe u. Lautemann, Liebig's Ann. 1860, **115**, 184; Kekulé, Liebig's Ann. 1861, **117**, 157; Beilstein u. Reichenbach, Liebig's Ann. 1864, **132**, 311; Richter, Berichte 1871, **4**, 463; Emmerling, Berichte 1875, **8**, 880; Hübner, Liebig's Ann. 1884, **222**, 192; Graebe, Liebig's Ann. 1893, **276**, 54.

Zur Darstellung grösserer Mengen von o-Chlorbenzoësäure geht man von o-Chlortoluol aus, welches man in der nachstehend angegebenen Weise (Darstellung I) oxydirt oder auch nach S. 137 zu Orthochlorbenzaldehyd verarbeitet, wobei die Säure in reichlicher Menge als Nebenprodukt gewonnen wird (Darstellung II). Um o-Chlorbenzoësäure in kleinen Mengen darzustellen, geht man aber am bequemsten von der käuflichen Anthranilsäure aus (Darstellung III).

Darstellung I.

Ausgangsmaterialien: o-Chlortoluol (S. 69), Kaliumpermanganat.

150 g Kaliumpermanganat werden in 2½ l Wasser gelöst und mit 100 g o-Chlortoluol unter Zugabe von einigen Stücken Bimsstein zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Zu der etwas erkalteten Mischung giebt man wiederum 75 g Permanganat und nach zweistündigem Kochen nochmals 75 g Permanganat. Nachdem auch die letzte Portion des Oxydationsmittels durch zweistündiges Kochen nahezu vollständig verbraucht worden ist, reducirt man den letzten Rest durch Zugabe von etwas Alkohol und destillirt aus einer Blechflasche ab, so lange noch mit dem Wasser Tropfen unveränderten

Chlortoluols übergehen. Der Destillationsrückstand wird vom Mangansuperoxyd abfiltrirt, auf 200 ccm eingedampft und heiss mit 150 ccm roher Salzsäure gefällt. Die o-Chlorbenzoësäure wird nach dem Erkalten abgesaugt, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet.

Vorgang.

$$C_6H_4\!<\!{}^{CH_3}_{Cl} + 3O = C_6H_4\!<\!{}^{COOH}_{Cl} + H_2O.$$

Darstellung II.

Ausgangsmaterial: Alkalische Laugen von der Darstellung des o-Chlorbenzaldehyds (S. 137).

Die alkalischen Laugen von der Darstellung des o-Chlorbenzaldehyds werden unter Zusatz von etwas Permanganatlösung gekocht, bis der Geruch nach Chlorbenzaldehyd verschwunden ist, mit einigen Tropfen Alkohol entfärbt und aus dem eingedampften Filtrat die Säure wie oben gefällt.

Darstellung III.

Ausgangsmaterialien: Anthranilsäure, Kupferchlorid, Kupferspäne.

20 g krystallisirtes technisches Kupferchlorid werden mit 9—10 g Kupferdrehspänen, 80 ccm roher Salzsäure und 15—20 ccm Wasser in einem Kolben bis zum Hellwerden erhitzt. Während man die so bereitete Kupferchlorürlösung erkalten lässt, diazotirt man 50 g Anthranilsäure, die man in 250 ccm Wasser und 100 ccm roher Salzsäure gelöst hat, indem man zu dieser sauren, mit etwas Eis versetzten Lösung eine Lösung von 27 g Natriumnitrit in 200 ccm Wasser zufliessen lässt. Die abgekühlte Kupferchlorürlösung giebt man mit wenig Wasser und einigen Stücken Eis in einen Porcellanbecher von 1 l Inhalt und giesst in dünnem Strahle unter Umrühren die Lösung der o-Diazobenzoësäure hinzu. Es beginnt sofort Stickstoffentwickelung und Ausscheidung von o-Chlorbenzoësäure und nach drei- bis vierstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ist die Reaction vollendet. Man saugt die ausgeschiedene o-Chlorbenzoësäure ab (ihr Gewicht beträgt 54—56 g) und krystallisirt sie aus heissem Wasser um. Man erhält so 51—52 g reiner o-Chlorbenzoësäure (die Theorie verlangt 57 g). Die erste Mutterlauge liefert beim Extrahiren mit Aether nur noch 2—2,5 g Säure, lohnt also nicht die Aufarbeitung.

Vorgang.

$$C_6H_4\!<\!{}^{COOH}_{NH_2} + NaNO_2 + 2HCl = C_6H_4\!<\!{}^{COOH}_{N=NCl} + NaCl + 2H_2O.$$

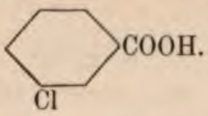
$$C_6H_4\!<\!{}^{COOH}_{N=NCl} = C_6H_4\!<\!{}^{COOH}_{Cl} + N_2.$$

Prüfung.

o-Chlorbenzoësäure bilde farblose, grosse Nadeln, welche bei 138° schmelzen, aber auch schon in kochendem Wasser schmelzen. Mit Eisenchloridlösung liefere die Säure einen gelben Niederschlag in farbloser Flüssigkeit, eine Dunkelfärbung der Lösung würde auf einen Gehalt an Salicylsäure hinweisen, der bei den nach dem älteren und wenig zweckmässigen Verfahren aus Salicylsäure hergestellten Präparaten leicht vorkommt. 1 Theil der Säure braucht 881 Theile Wasser von 0° C. zur Lösung, löst sich dagegen leicht in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether.

---

m-Chlorbenzoësäure, $C_7H_5O_2Cl = 156{,}1$.



Litteratur: Stenhouse, Liebig's Ann. 1845, **55**, 1; Field, Liebig's Ann. 1848, **65**, 55; Otto, Liebig's Ann. 1862, **122**, 157; Richter, Berichte 1871, **4**, 463; Wroblevsky, Liebig's Ann. 1873, **168**, 200; Hübner u. Weiss, Berichte 1873, **6**, 175; Sandmeyer, Berichte 1884, **17**, 1634; Gerhardt, Traité **3**, 214.

Ausgangsmaterialien: m-Amidobenzoësäure (siehe unten); Natriumnitrit; Kupferspäne; krystallisirtes Kupferchlorid.

Requisiten: Eis.

Darstellung.

Man kocht in einem Kolben 40 g krystallisirtes technisches Kupferchlorid mit 20 g Kupferspänen, 160 ccm roher Salzsäure und 40 ccm Wasser bis zum Hellwerden der anfangs dunkelschwarzgrünen Lösung. Während diese Kupferchlorürlösung erkaltet, bringt man 100 g m-Amidobenzoësäure mit 500 ccm Wasser und 110 g krystallisirter Soda in Lösung. Ferner löst man 54 g Natriumnitrit in 400 ccm Wasser und lässt nun diese beiden Lösungen aus zwei Büretten in eine durch Eisstücke gut gekühlte Mischung von 300 ccm roher Salzsäure und 200 ccm Wasser unter gutem Umrühren einlaufen, wobei sich die Diazoverbindung ausscheidet. Man lässt dieselbe, ohne sie von der Mutterlauge zu trennen, in die erkaltete Kupferchlorürlösung, die sich mit etwas Wasser und Eis in einem Gefäss von reichlich 2 l Inhalt befindet, unter gutem Umrühren einlaufen. Es beginnt sofort Stickstoffentwickelung und Ausscheidung von m-Chlorbenzoësäure; nach drei- bis vierstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ist die Reaction vollendet und die

m-Chlorbenzoësäure hat sich vollständig abgeschieden. Man saugt sie ab und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder durch Sublimiren.

Vorgang.

$$C_6H_4<^{COOH}_{NH_2} + NaNO_2 + 2\,HCl = C_6H_4<^{COOH}_{N:N.Cl} + NaCl + 2\,H_2O.$$

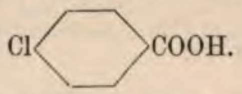
$$C_6H_4<^{COOH}_{N.N.Cl} = C_6H_4<^{COOH}_{Cl} + N_2.$$

Prüfung.

m-Chlorbenzoësäure bilde kleine, bei 152° schmelzende Prismen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind (1 g Säure braucht 2840 g Wasser von 0° zur Lösung), sich dagegen leicht in heissem Wasser, in Alkohol und in Aether lösen.

---

p-Chlorbenzoësäure, $C_7H_5O_2Cl = 156{,}1$.



Litteratur: Beilstein u. Wilbrand, Liebig's Ann. 1863, **128**, 270; Beilstein u. Geitner, Liebig's Ann. 1866, **139**, 336; Müller, Zeitschr. f. Chem. **1869**, 137; Emmerling, Berichte 1875, **8**, 880.

Ausgangsmaterial: Die Rückstände von der Darstellung des p-Chlorbenzaldehyds (S. 140).

Darstellung.

Man kocht die bei der Darstellung des p-Chlorbenzaldehyds hinterbleibenden Rückstände mit etwas verdünnter Kaliumpermanganatlösung am Rückflusskühler etwa ½ Stunde lang, entfärbt die Lösung mit etwas Alkohol, filtrirt das ausgefällte Mangansuperoxyd ab und fällt die farblose Lösung mit Salzsäure. Die in weissen Flocken ausfallende Säure wird durch Sublimation oder Destillation gereinigt.

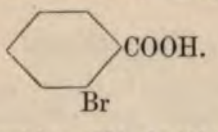
Vorgang.

Die der Chlorbenzoësäure anhaftenden Spuren von Chlorbenzaldehyd werden oxydirt:

$$C_6H_4<^{COH}_{Cl} + O = C_6H_4<^{COOH}_{Cl}.$$

p-Chlorbenzoësäure sublimirt in glänzenden Schuppen, die bei 236° schmelzen, leicht löslich in Alkohol und in Aether sind, sich aber selbst in kochendem Wasser nur schwer lösen.

Ortho-Brombenzoësäure, $C_7H_5O_2Br = 200,5$.



Litteratur: Richter, Berichte 1871, **4**, 465; Zincke, Berichte 1874, **7**, 1502; Rahlis, Liebig's Ann. 1879, **198**, 99; Schultz, Schmidt u. Strasser, Liebig's Ann. 1881, **207**, 353; Graebe, Liebig's Ann. 1893, **276**, 56.

Ausgangsmaterialien: Anthranilsäure; Kupferdrehspäne; Brom, Bromkalium.

Darstellung.

60 g Kupferdrehspäne werden mit 20 ccm Brom in einem Kolben übergossen und 90 g Bromkalium, anfangs vorsichtig in kleinen Portionen unter Kühlung eingetragen. Sobald alles Bromsalz zugegeben ist, giebt man 20 ccm Schwefelsäure und 20 ccm Wasser zu und kocht am Rückflusskühler, bis eine Probe der dunkelbraunen, undurchsichtigen Flüssigkeit durch Wasser weiss und vollständig gefällt wird.

Während die Lösung noch kocht, löst man 100 g Anthranilsäure in 50 ccm concentrirter Schwefelsäure und lässt unter gutem Umrühren in die erkaltete und durch Eiszugabe auf 0° gebrachte Lösung eine Lösung von 55 g Natriumnitrit in 400 ccm Wasser einfliessen. Diese Diazolösung giebt man sofort in die erkaltete Kupferbromürlösung, die man mit etwas Wasser in einen Porcellanbecher gegeben hat, rührt tüchtig um und lässt einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Man saugt die ausgeschiedene Säure ab und krystallisirt sie aus Wasser um. Man erhält so 130 g rohe und 120 g reine o-Brombenzoësäure.

Vorgang.

$$2\,C_6H_4{<}{}^{N=N}_{COO}{>} + 2\,CuBr + H_2O = C_6H_4Br.COOH + 2\,CuOH + 2\,N_2.$$

Prüfung.

Ortho-Brombenzoësäure bilde lange, farblose Nadeln von schönem Seidenglanze, die bei 150° (Rahlis) schmelzen und sich leicht in siedendem Wasser sowie in Alkohol, Aether und Chloroform lösen.

Phenylisocrotonsäure, $C_{10}H_{10}O_2 = 161{,}6$.

C_6H_5-CH=CH-CH_2-COOH.

Litteratur: Perkin, Jahresber. **1877**, 790; Jayne, Liebig's Ann. 1883, **216**, 98 u. 113; Erdmann, Liebig's Ann. 1885, **227**, 258.

Ausgangsmaterial: Phenylparakonsäure (siehe unten).

Darstellung.

Man beschickt tubulirte Retorten mit je 50 g bei 100° getrockneter Phenylparakonsäure und erhitzt mit eingesenktem Thermometer ziemlich rasch auf freier Flamme. Es entwickelt sich zunächst Kohlensäure, bald aber wird die Reaction heftiger und sobald das Thermometer 300° erreicht hat, destillirt ein gelbes Oel über, welches in der Vorlage rasch erstarrt. In der Retorte hinterbleibt nur ein kleiner kohliger Rückstand. Das Destillat löst man in Natronlauge, sättigt mit Kohlensäure, filtrirt von dem ausgeschiedenen krystallinischen Körper ab und fällt das Filtrat mit Salzsäure. Die Phenylisocrotonsäure scheidet sich krystallinisch aus und wird durch Umkrystallisiren aus viel siedendem Wasser oder wenig warmem Schwefelkohlenstoff gereinigt.

Vorgang.

$$C_6H_5\text{-}\underset{|\qquad\qquad}{CH}\text{-}CH(COOH)\text{-}\underset{|}{CH_2} = C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}COOH + CO_2.$$
$$O \text{———————} CO$$

Ein Theil der gebildeten Phenylisocrotonsäure zerfällt in α-Naphtol und Wasser

$$C_{10}H_{10}O_2 = C_{10}H_8O + H_2O,$$

das α-Naphtol wird vor der Fällung der Säure aus der alkalischen Lösung des Reactionsproduktes durch Kohlensäure abgeschieden.

Prüfung.

Phenylisocrotonsäure bilde, aus Wasser krystallisirt, lange dünne Nadeln, die bei 86° schmelzen, sich schwer in siedendem und fast gar nicht in kaltem Wasser lösen. In Alkohol sowie in Aether ist sie leicht löslich, ebenso in Schwefelkohlenstoff, aus dem letztgenannten Lösungsmittel krystallisirt die Säure in sehr schönen, dicken Prismen.

Phenylisocrotonsäure siedet fast unzersetzt bei 302°, zerfällt aber, beim längeren Sieden, unter Abspaltung von Wasser und Bildung von α-Naphtol.

Phenyloxycrotonsäure, $C_{10}H_{10}O_3 = 177,6$.

C_6H_5-CH=CH(OH)-COOH.

Litteratur: Matsmoto, Berichte 1875, **8**, 1145; Peine, Berichte 1884, **17**, 2114.

Ausgangsmaterialien: Phenyl-α-crotonsäurenitril (siehe unten), verdünnte Salzsäure.

Darstellung.

50 g Phenyl-α-crotonsäurenitril werden am Rückflusskühler mit 250 ccm verdünnter Salzsäure mehrere Stunden gekocht. Beim Erkalten scheidet sich die Phenyl-α-oxycrotonsäure in langen, glatten Nadeln aus. Dieselben werden abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Vorgang.

$$C_6H_5CH{=}CH\text{-}CH{<}^{OH}_{CN} + 2\,H_2O = C_6H_5CH{=}CH\text{-}CH{<}^{OH}_{COOH} + NH_3.$$

Die Salzsäure verseift die Nitrilgruppe zur Carboxylgruppe.

Prüfung.

Phenyl-α-oxycrotonsäure krystallisire aus heissem Wasser in centimeterlangen, ziemlich breiten Spiessen, welche bei 115—116° schmelzen. Sie sind leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem.

In der Lösung des Ammoniaksalzes erzeugt Kupfersulfat eine blaugrüne, Bleiacetat und Silbernitrat eine weisse Fällung.

Camphocarbonsäure, $C_{11}H_{16}O_3 = 195,5$.

Litteratur: Baubigny, Zeitschr. f. Chem. **1868**, 481, 647; Ann. chim. phys. 1870, [4] **19**, 221; Zepharovich, Jahresber. **1879**, 565; Kachler u. Spitzer, Monatshefte 1881, **2**, 233; Haller, Jahresber. **1886**, 540; Brühl, Berichte 1891, **24**, 3385.

Ausgangsmaterialien: Campher, Natriummetall.

Darstellung.

Ein weithalsiger Kolben von 3 l Inhalt wird mit 1¼ l absolutem Aether beschickt und 46 g Natrium in Form ganz feinen Drahtes von nur 0,2 mm Durchmesser durch die Natriumpresse zu-

gegeben[1]. Nun giebt man 228 g Campher in nussgrossen Stücken auf einmal zu und verschliesst den Kolben mit einem Stopfen, durch den ein Gaseinleitungsrohr geht, während die zweite Bohrung das Ende einer nicht zu engen bleiernen Kühlschlange aufnimmt, welche sich in Eiswasser befindet. Der Kolben wird in schräger Stellung auf einen Strohkranz in einen grossen Eisentopf gestellt und sofort ein kräftiger und anhaltender Strom trockener Kohlensäure hineingeleitet. Der Kolbeninhalt erwärmt sich bald und sobald die Temperatur ca. 30° erreicht hat, vollzieht sich eine äusserst lebhafte Reaction. Der Aether gelangt in stürmisches Sieden und das Natrium wird rasch aufgezehrt. Es ist vortheilhaft, den flüssigen Kolbeninhalt nicht zu kühlen, solange die Kühlschlange zur Condensation der Aetherdämpfe ausreicht und die Reaction nur für den Fall, dass sie zu heftig zu werden droht, durch Aufgiessen von Eiswasser zu mässigen. Die Lösung bleibt während des Vorganges zunächst klar und wasserhell, trübt sich dann plötzlich und scheidet einen schneeweissen Niederschlag in grosser Menge ab. Wenn dieser sich nicht mehr zu vermehren scheint und alles Metall verzehrt ist, was gegen Ende der Reaction durch Zugiessen von warmem Wasser zum Kühlwasser beschleunigt werden kann, so ist die Einwirkung vollzogen und man lässt im Kohlensäurestrom erkalten. Bei Einhaltung der obigen Mengen dauert der Vorgang eine Stunde. Zu dem nahezu ganz festen Kolbeninhalt wird alsdann etwa 1 kg zerstossenes Eis hinzugefügt, wobei eine Entzündung durch etwa noch vorhandene Natriumstücke nicht zu befürchten ist, und, sobald die Lösung erfolgt ist, die noch eiskalte, wässerige Flüssigkeit von der ätherischen getrennt. Die farblose, wässerige Lösung scheidet bei Zimmertemperatur — die Trennung von dem Aether, welcher Borneol löst, muss daher in der Kälte und rasch erfolgen — sehr bald reines, in Tafeln krystallisirtes, vollkommen farbloses Borneol aus; nach ca. 24 Stunden ist der grösste Theil des Borneols abgeschieden. Das Filtrat wird auf höchstens 50° angewärmt, wobei der Rest des Borneols in feinen Flittern ausfällt. Die klar filtrirte Lösung wird hierauf mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuert. Unter sehr starker Entwickelung von Kohlendioxyd fällt ein massenhafter, schneeweisser Niederschlag von Camphocarbonsäure aus. Das Filtrat enthält noch geringe Mengen der Säure, welche durch Eindampfen gewonnen werden können. Die so erhaltene Camphocarbonsäure löst sich beim Schütteln mit warmem Wasser (Kochen ist zu vermeiden) sehr leicht auf und krystallisirt beim Erkalten aus. Die Ausbeute an Borneol sowie an Camphocarbonsäure ist gut.

Vorgang.

$$3\,C_{10}H_{16}O + 4\,Na + 4\,CO_2 = \underset{\text{Borneolkohlensaures Natrium.}}{2\,C_{11}H_{17}O_3Na} + \underset{\text{Camphocarbonkohlensaures Natrium.}}{C_{12}H_{14}O_5Na_2}.$$

[1] Das Natrium muss völlig blank sein, damit sich die so sehr feine Oeffnung der Presse nicht verstopft. Man entfernt die dem käuflichen Metall

Bei Zugabe von Wasser gehen beide Reactionsprodukte in die wässerige Lösung über, aber das borneolkohlensaure Natrium zersetzt sich in dieser Lösung sehr rasch wieder unter Abscheidung von Borneol:

$$C_{11}H_{17}O_3Na + H_2O = C_{10}H_{18}O + NaHCO_3.$$

Das Verfahren eignet sich daher auch zur Gewinnung von ganz reinem Borneol (vgl. S. 104). Das camphocarbonkohlensaure Salz zersetzt sich auch unter Abspaltung von Natriumdicarbonat; beim Ansäuern fällt dann Camphocarbonsäure.

Prüfung.

Camphocarbonsäure krystallisire in farblosen, mehrere Centimeter langen Nadeln und schmelze bei 127—128° unter Kohlensäureentwickelung. Mit Permanganat entsteht Campherchinon (S. 201) und Camphersäureanhydrid [1].

Benzilsäure, $C_{14}H_{12}O_3$.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C(OH).COOH.$$

Synonymon: Diphenylglycolsäure.

Litteratur: Liebig, Liebig's Ann. 1838, **25**, 25; E. Fischer, Berichte 1881, **14**, 326; Klinger, Berichte 1886, **19**, 1868; 1889, **22**, 1212.

Ausgangsmaterialien: Benzil (S. 186), Aetzkali.

Requisiten: Ein Silber- oder Kupfertiegel; ein Thermometer mit Silber- oder Kupferhülse.

Darstellung.

In einem Silber- oder Kupfertiegel werden 80 g Aetzkali mit wenig Wasser geschmolzen, dann in die auf 150° abgekühlte Masse unter Umrühren 20 g trockenes Benzil eingetragen. Das Benzil schmilzt und verwandelt sich nach kurzer Zeit in eine feste Masse von benzilsaurem Kali. Sobald alles Oel verschwunden ist, lässt man erkalten, löst dann die Schmelze in Wasser und fällt die Benzilsäure durch Uebersättigen mit Salzsäure. Nach dem Erkalten der Lösung wird die Krystallmasse filtrirt und mit kaltem Wasser gewaschen.

Die so erhaltene Rohsäure enthält gewöhnlich kleine Mengen von Benzoësäure. Um diese zu entfernen, kocht man das Produkt

---

anhaftenden Verunreinigungen, indem man es unter Toluol zu einem blanken Regulus zusammenschmilzt.

[1] Aschan, Berichte 1894, **27**, 1446.

in einer Schale mit Wasser, bis der Geruch der Benzoësäure verschwunden ist. Die nicht flüchtige Benzilsäure wird sodann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Die Ausbeute beträgt ca. 90% der Theorie.

Vorgang.

$$C_6H_5\text{-CO-CO-}C_6H_5 + K(OH) = {C_6H_5 \atop C_6H_5}\!\!>C(OH)\text{-COOK}.$$

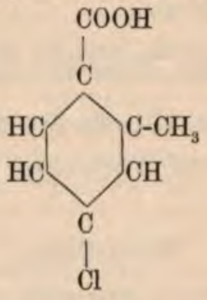
Prüfung.

Benzilsäure bilde farblose monokline Prismen, welche bei 150° schmelzen und in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser sowie in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Beim stärkeren Erhitzen färbt sich die Benzilsäure tief roth. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit intensiv purpurrother Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet.

Wird durch Chromsäure zu Benzophenon und Kohlensäure oxydirt, durch Jodwasserstoffsäure zu Diphenylessigsäure $(C_6H_5)_2CH$. COOH reducirt.

---

p-Chlor-o-tolylsäure, $C_8H_7O_2Cl = 170,1$.



Synonymon: 4-Chlor-2-methyl-1-benzoësäure.

Litteratur: Krüger, Berichte 1886, **18**, 1738; Claus u. Brosius, Journ. prakt. Chem. 1891, [2] **43**, 362; Claus u. Stapelberg, Liebig's Ann. 1893, **274**, 288.

Ausgangsmaterialien: p-Chlor-o-tolunitril; Kalihydrat.

Darstellung.

In einem Literkolben werden 22 g p-Chlor-o-tolunitril mit einer Lösung von 20 g Kalihydrat in 250 ccm Wasser 16 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die filtrirte, gelbbraune Reactionsflüssigkeit lässt nach dem Erkalten beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure

die freie Säure ziemlich rein in weissen Flocken fallen. Die Säure wird mit Wasserdampf übergetrieben, aus dem Destillat durch Abfiltriren isolirt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Vorgang.

$$CH_3.C_6H_3ClCN + 2H_2O = CH_3.C_6H_3ClCOOH + NH_3.$$

Prüfung.

Parachlororthotolylsäure bilde aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt farblose kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 172°. Durch Oxydation mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,13 im eingeschlossenen Rohr geht sie in 4-Chlor-1-2-phtalsäure über, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 147° schmilzt.

Behenolsäure, $C_{22}H_{40}O_2 = 335,3$.

$$C_8H_{17}\text{-}C{\equiv}C\text{-}(CH_2)_{11}\text{-}COOH.$$

Litteratur: Hausknecht, Liebig's Ann. 1867, **143**, 41; v. Grossmann, Inaug.-Dissertation, Leipzig 1890; Holt, Berichte 1891, **24**, 4128; 1892, **25**, 964.

Ausgangsmaterial: Erucasäuredibromid (S. 228).

Darstellung.

Man mischt in einem Kolben 150 g Erucasäuredibromid mit 300 g festem Aetzkali, giesst 1200—1400 ccm 96%igen Alkohols hinzu und kocht neun Stunden lang am Rückflusskühler. Man destillirt den Alkohol ab, löst den Rückstand in Wasser und fällt die Säure mit überschüssiger Salzsäure. Die abgeschiedene Säure krystallisirt man aus Alkohol um. Die Ausbeute beträgt ca. 80 g.

Vorgang.

$$\underset{\text{Erucasäuredibromid}}{C_{22}H_{42}Br_2O_2} = \underset{\text{Behenolsäure}}{C_{22}H_{40}O_2} + 2HBr.$$

Prüfung.

Behenolsäure bilde weisse, glänzende, concentrisch gruppirte Nadeln, die bei 58° schmelzen, sich leicht in absolutem Alkohol, nicht in Wasser lösen.

Erucasäuredibromid, $C_{22}H_{42}Br_2O_2 = 494,8$.

Litteratur: Otto, Liebig's Ann. 1865, **185**, 227; Holt, Berichte 1891, **24**, 4124.

Ausgangsmaterialien: Käufliche Erucasäure; Brom.

Requisiten: Ein Rührwerk; Eis.

Darstellung.

Man löst 100 g Erucasäure in 200 ccm Chloroform, rührt mittelst eines durch eine Wasserturbine in Umdrehung versetzten Porcellanquirls um und lässt unter Kühlung in einer Kältemischung aus einem Hahntrichter 20 ccm Brom zutropfen. Sobald die Farbe der Lösung dauernd gelb bleibt, lässt man das Chloroform durch Einblasen von Luft verdunsten und löst den krystallinischen Rückstand in warmem, absolutem Alkohol. Beim Einstellen der Lösung in eine Kältemischung krystallisirt das Dibromid aus.

Vorgang.

$$C_{22}H_{42}O_2 + Br_2 = C_{22}H_{42}Br_2O_2.$$

Prüfung.

Dibromerucasäure bilde weisse, warzenförmige Krystalle, die bei 42—43° schmelzen; sie ist leicht löslich in Alkohol und in Aether und wird aus dieser Lösung durch Wasserzusatz anfangs ölförmig gefällt.

II. Polycarbonsäuren.

Wasserfreie Oxalsäure, $C_2H_2O_4 = 89{,}8$.

COOH
|
COOH

Synonyma: Kleesäure, Zuckersäure (Aethandisäure).

Litteratur: Reichardt, Jahresber. **1864**, 371; Villiers, Bulletin 1880, **33**, 415; Péter, Bulletin 1882, **38**, 406; Bamberger u. Althausse, Berichte 1888, **21**, 1901; Lescoeur, Ann. chim. phys. 1890, [6] **19**, 58; Erdmann, Anleitung, S. 27.

Ausgangsmaterial: Rohe Oxalsäure.

Requisiten: Ein geräumiger Dampftrockenschrank.

Darstellung.

500 g rohe Oxalsäure werden auf eine grössere Anzahl von Pappkästchen vertheilt, darin in ganz dünner Schicht ausgebreitet und im Dampftrockenschranke getrocknet, wobei das von der wasserfreien Säure berührte Papier theilweise verkohlt. Die völlig zerfallenen Krystalle, die mit Begierde Wasser anziehen, bringt man noch warm in gut schliessende Gefässe. Für die meisten Zwecke ist die so entwässerte Säure rein genug; um sie in Krystallen zu erhalten, sublimirt man die Säure bei 140—150° im Luft- oder Kohlensäurestrom.

Prüfung.

Wasserfreie Oxalsäure bilde eine porcellanartige, vollkommen undurchsichtige Masse oder nach dem Sublimiren lange, weisse, völlig aschenfreie Krystalle, die (unter Zersetzung) bei 189,5° schmelzen (Bamberger und Althausse) und aus der Luft begierig Wasser anziehen. Beim Aufbewahren an der Luft nimmt daher die Säure beträchtlich an Gewicht zu.

Organische Chloride werden durch die wasserfreie Säure beim Erwärmen energisch unter Salzsäureabspaltung zersetzt, so liefert Benzalchlorid Benzaldehyd:

$$C_6H_5CHCl_2 + C_2O_4H_2 = C_6H_5CHO + 2\,HCl + CO + CO_2.$$

Reine krystallisirte Oxalsäure, $C_2O_6H_6 = 125{,}7.$

$$C_2O_4H_2 + 2\,H_2O.$$

Litteratur: Stolba, Jahresber. **1874**, 571; Siebold, Jahresber. **1875**, 519; Krüss, Liebig's Ann. 1887, **238**, 50; H. Erdmann, Anleitung, S. 26.

Ausgangsmaterial: Rohe Oxalsäure.

Darstellung.

1 kg rohe Oxalsäure wird mit 700 ccm heissem Wasser übergossen und einige Minuten gekocht. Dann giesst man von dem Ungelösten ab und versetzt die Flüssigkeit mit 300 ccm rauchender Salzsäure. Die beim Erkalten abgeschiedene Säure krystallisirt man nach dem Auswaschen mit sehr wenig kaltem Wasser aus siedendem Wasser um.

Vorgang.

Die der Oxalsäure des Handels beigemengten Oxalate der Alkalien und alkalischen Erden sind schwerer löslich als die Säure und bleiben beim Behandeln mit ungenügenden Wassermengen grösstentheils zurück. Der Rest dieser Verbindungen wird durch die starke Salzsäure zersetzt.

Prüfung.

Reine Oxalsäure bilde weisse monokline Säulen vom spec. Gew. 1,6, die beim langsamen Erhitzen verwittern, beim raschen Erhitzen unter theilweiser Sublimation und Zersetzung bei $101\frac{1}{2}{}^0$ schmelzen. Die Säure ist vor allen Dingen auf einen etwaigen Aschengehalt zu prüfen.

5 g des Präparates, in einer gewogenen Platinschale verdampft, dürfen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Löse 10 g krystallisirte Säure in 10 ccm heissem Wasser; die klare Lösung muss nach dem Erkalten auf 15^0 9 g Säure wieder fallen lassen.

Malonsäure, $C_3H_4O_4 = 103{,}8$.

$$CH_2<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}.$$

Synonymon: (Propandisäure).

Litteratur: Dessaignes, Liebig's Ann. 1838, **107**, 251; Dossios, Zeitschr. f. Chem. **1866**, 449; Berthelot, Liebig's Ann. 1867, Suppl.-Band **5**, 97; Franchimont, Berichte 1874, **7**, 216; Bourgoin, Berichte 1880, **13**, 1358; Conrad, Liebig's Ann. 1880, **204**, 125.

Ausgangsmaterialien: Monochloressigsäure; kohlensaures Kalium, Cyankalium, Kalihydrat.

Darstellung.

In einer grossen Porcellanschale löst man 100 g Monochloressigsäure in 200 ccm Wasser und neutralisirt mit 75 g kohlensaurem Kalium. Nun fügt man 80 g fein gepulvertes Cyankalium hinzu und erhitzt das Ganze auf einem Volhard'schen Gasofen. Hierbei tritt unter Aufschäumen eine lebhafte Reaction ein. Nach Ablauf derselben erhitzt man noch zwei Stunden, indem man von Zeit zu Zeit das verdampfende Wasser ersetzt.

Zu dem Reactionsprodukt fügt man eine concentrirte wässerige Lösung von 100 g Kalihydrat und fährt mit dem Kochen fort, bis die Ammoniakentwickelung aufgehört hat. Durch Zusatz von Salzsäure wird die Flüssigkeit neutralisirt und dann die Malonsäure durch Chlorcalcium als malonsaures Calcium gefällt. Letzteres filtrirt man ab, wäscht mit kaltem Wasser nach und trocknet es bei 100°. Das so getrocknete malonsaure Calcium enthält noch zwei Moleküle Krystallwasser. Die Ausbeute beträgt 150 g Calciumsalz.

Zur Darstellung der freien Malonsäure suspendirt man 100 g malonsaures Calcium in 100 ccm heissem Wasser und fügt dazu eine concentrirte wässerige Lösung von 70 g krystallisirter Oxalsäure. Man filtrirt von dem ausgeschiedenen oxalsauren Kalk ab und dampft das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation ein.

Vorgang.

$$CH_2Cl\text{-}COOK + KCN = CH_2CN\text{-}COOK + KCl.$$

$$CH_2CN\text{-}COOK + KOH + H_2O = CH_2<\begin{matrix}COOK\\COOK\end{matrix} + NH_3.$$

Die Einwirkung des Cyankaliums erfolgt in neutraler, die Verseifung der Cyanessigsäure in ätzend alkalischer Flüssigkeit.

Prüfung.

Malonsäure bilde trikline Tafeln vom Schmelzpunkt 132°, welche bei höherer Temperatur glatt in Kohlensäure und Essigsäure zer-

fallen. 100 Theile Wasser lösen bei 15° 140 Theile Säure. Malonsäure ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aether.

Neutralisire 1 g Malonsäure mit verdünntem Ammoniak und füge hierzu Silbernitratlösung. Es entsteht ein krystallinischer Niederschlag von Silbermalonat $CH_2<\substack{COOAg \\ COOAg}$, welcher beim Kochen mit Wasser sich nicht schwärzt.

Brenzweinsäure, $C_5H_8O_4 = 131,7$.

$$\begin{array}{c} COOH\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}COOH. \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Synonyma: Methylbernsteinsäure (Methylbutandisäure).

Litteratur: Fourcroy u. Vauquelin, Ann. chim. phys. 1801, [1] **35**, 161; 1807, **64**, 42; Kekulé, Liebig's Ann. 1861/62, Suppl.-Band **1**, 338; 1862/63, Suppl.-Band **2**, 95; Béchamp, Zeitschr. f. Chem. **1870**, 371; Sacc, Zeitschr. f. Chem. **1870**, 432.

Alle Methoden, welche sich auf die Zersetzung der Weinsäure gründen, geben sehr schlechte Ausbeuten an Brenzweinsäure, so dass man diese Säure nur dann mit Vortheil aus der Weinsäure (als Nebenprodukt) wird gewinnen können, wenn grössere Mengen des bei der Darstellung der Brenztraubensäure aus Weinsäure auftretenden krystallinisch erstarrenden Nachlaufs zur Verfügung stehen (vgl. S. 251).

Ausserordentlich empfehlenswerth ist dagegen das elegante Verfahren von Kekulé.

Ausgangsmaterialien: Citronensäure; 10%iges Natriumamalgam.

Darstellung.

1 kg krystallisirte Citronensäure wird in der bei Citrakonsäureanhydrid (s. S. 274) beschriebenen Weise in kleinen Portionen der raschen Destillation unterworfen. Die vereinigten Destillate giebt man nach dem Erkalten in eine Porcellanschale von 3 l Inhalt, fügt ½ kg zerstossenes Eis hinzu und trägt im Laufe von ein bis zwei Stunden 2¼ kg 10%iges Natriumamalgam unter Umrühren mit einem starken Glasstabe ein. Das Natrium geht rasch, aber fast ohne irgend welche Wasserstoffentwickelung in Lösung. Wenn die Reaction der Masse neutral geworden ist, giebt man allmählich 260 ccm concentrirte Schwefelsäure, die man vorher mit 1 l Wasser verdünnt hat, portionsweise hinzu und sorgt dafür, dass die Mischung ständig sauer bleibt. Wenn das Amalgam verbraucht ist, trennt man vom Quecksilber, dampft die wässerige Lösung auf dem Wasser-

bade zur Trockne und zieht den gepulverten Rückstand einige Male mit heissem Alkohol aus. Die beim Abdestilliren des Alkohols krystallinisch hinterbleibende Brenzweinsäure krystallisirt man aus ihrem halben Gewicht an heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle um. Aus der Mutterlauge der Säure stellt man das in kaltem Wasser schwer lösliche saure Kaliumsalz dar und krystallisirt es aus schwachem Alkohol um.

Vorgang.

Bei der Destillation der Citronensäure bilden sich die verschiedenen isomeren ungesättigten Säuren der Formel $C_3H_4(COOH)_2$, welche durch Natriumamalgam sämmtlich glatt in Brenzweinsäure übergehen.

$$C_5H_6O_4 + 2\,H = C_5H_8O_4.$$

Prüfung.

Brenzweinsäure bilde sternförmig gruppirte trikline Prismen, welche bei 112° schmelzen. Das spec. Gew. der Brenzweinsäure beträgt 1,4105. Die Säure ist löslich in 1,5 Theilen Wasser von 20°, leicht löslich in Alkohol und Aether.

β-Oxyglutarsäure, $C_5H_8O_5 = 147{,}65$.

CH_2-COOH
|
CH-OH
|
CH_2-COOH

Litteratur: v. Pechmann u. Jenisch, Berichte 1891, **24**, 3250.

Ausgangsmaterialien: Rohe Acetondicarbonsäure (S. 251); 10%iges Natriumamalgam; Kupferacetat.

Requisiten: Eis; ein Apparat zur Kohlensäureentwickelung.

Darstellung.

100 g rohe, ca. 75%ige Acetondicarbonsäure (eine Gehaltsbestimmung hat man nach S. 253 ausgeführt) werden mit einer Lösung von 180 g Soda in 1200 ccm Wasser neutralisirt und in die Lösung unter Umrühren, Einleiten von Kohlensäure und Kühlung mit Eiswasser allmählich 400 g 10%iges Natriumamalgam in kleinen

Stücken eingetragen. Nach zwei Tagen ist die Reduction beendet, eine Probe der Lösung giebt nach dem Ansäuern und Extrahiren mit Aether keine Eisenchloridreaction mehr. Man übersättigt nun mit etwa 175 ccm concentrirter Salzsäure, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein und erschöpft den Rückstand mit Alkohol. Nach dem Abdestilliren des Alkohols erhält man 80 g eines braunen Syrups, der manchmal, nicht immer, erstarrt. Man löst ihn in 1 l Wasser und kocht in einer Schale unter Ersatz des verdampfenden Wassers zwei Stunden lang bei starker Flamme mit einer Lösung von 120 g Kupferacetat in 600 ccm heissem Wasser. Dabei scheidet sich allmählich β-oxyglutarsaures Kupfer als blauer krystallinischer Niederschlag ab. Das Salz wird abgesaugt und die Mutterlauge noch einige Stunden gekocht, wobei sich noch weiteres Kupfersalz abzuscheiden pflegt.

Das Salz wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat vom Schwefelkupfer auf dem Wasserbade eingedampft: es hinterbleibt ein farbloser Syrup, der allmählich krystallinisch erstarrt. Die Ausbeute beträgt 50 g.

Vorgang.

$$COOH\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}COOH + H_2 = COOH\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}CH_2\text{-}COOH.$$

Prüfung.

β-Oxyglutarsäure scheidet sich aus ihrer wässerigen Lösung langsam in Form sternförmig gruppirter Nadeln ab, die bei 95° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in den gebräuchlichen anderen Lösungsmitteln. Im luftverdünnten Raume für sich destillirt spaltet die β-Oxyglutarsäure Wasser ab und liefert Glutaconsäure, dieselbe Zersetzung findet beim Kochen mit 60 %iger Schwefelsäure oder bei der Einwirkung von Acetylchlorid statt.

Das Kupfersalz $CuC_5H_6O_5$ ist schwer löslich und bildet einen blauen, fein krystallinischen Niederschlag, der aus kleinen Warzen besteht.

3 g β-Oxyglutarsäure werden mit 9 g Phenylhydrazin im Oelbad auf 120° erhitzt, bis die Schmelze nach kurzer Zeit zu einem festen Kuchen erstarrt ist. Man verreibt mit Alkohol und krystallisirt aus Eisessig um: der Schmelzpunkt des Doppelhydrazids der β-Oxyglutarsäure liege bei 234—235°.

β-Oxyglutarsäure geht beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 180° in Glutarsäure über.

α-Methylglutarsäure, $C_6H_{10}O_4 = 145,7$.

$$\begin{array}{l} CH_3\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH \\ \quad\;\;\; | \\ \quad\; COOH \end{array}$$

Litteratur: Wislicenus u. Limpach, Liebig's Ann. 1878, **192**, 134; Kiliani, Liebig's Ann. 1883, **218**, 369; W. Wislicenus, Liebig's Ann. 1886, **233**, 115; Krekeler, Berichte 1886, **19**, 3270; Königs u. Eppens, Berichte 1892, **25**, 266.

Ausgangsmaterialien: Valerolactoncarbonsäure (siehe unten); rauchende Jodwasserstoffsäure; rother Phosphor.

Darstellung.

Die bei der Darstellung der Valerolactoncarbonsäure (siehe unten) nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende rohe Säure erhitzt man mit ungefähr dem doppelten Volumen rauchender Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor 6—7 Stunden lang unter Rückfluss. Es muss so viel Jodwasserstoffsäure vorhanden sein, dass die Flüssigkeit stets eine Temperatur von 127° habe. Nach beendeter Reduction destillirt man die Jodwasserstoffsäure ab, indem man dabei bis auf 170° erhitzt. Der Rückstand besteht aus unreiner Methylglutarsäure und erstarrt beim Erkalten. Durch Absaugen, Auspressen und mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man die α-Methylglutarsäure rein.

Vorgang.

$$\begin{array}{l} \quad\; COOH \\ \quad\;\;\; | \\ CH_3\text{-}C\text{-}CH_2\text{-}CH_2 \\ \quad\;\;\; | \qquad\quad | \\ \quad\; O\text{——}CO \end{array} + H_2 = \begin{array}{l} \quad\; COOH \\ \quad\;\;\; | \\ CH_3\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH. \\ \\ \\ \end{array}$$

Die der rohen Valerolactoncarbonsäure beigemengte Lävulinsäure geht bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in leicht lösliche und flüchtige Produkte über, es ist daher nicht nöthig, sich erst die reine Valerolactoncarbonsäure darzustellen.

Prüfung.

α-Methylglutarsäure krystallisirt aus concentrirter wässeriger Lösung in langen spiessigen Krystallen, aus Benzol in kleinen Prismen, die bei 77—78° schmelzen. Die Säure ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und in Aether, weniger leicht in Benzol. Sie bildet meist leicht lösliche Salze. Eine wässerige Lösung von α-methylglutarsaurem Salz giebt mit einer Lösung von salpetersaurem Silber einen weissen, amorphen Niederschlag des Silbersalzes, welches in Wasser unlöslich und sehr lichtbeständig ist.

Symmetrische Dimethylglutarsäure, $C_7H_{12}O_4 = 159,6$.

$$\begin{array}{c} CH_3\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}CH_3 \\ \quad\;\; | \qquad\quad\; | \\ \quad\; COOH \quad COOH \end{array}$$

Synonymon: α-α-Dimethylglutarsäure.

Litteratur: Zelinsky, Berichte 1889, **22**, 2824; Dressel, Liebig's Ann. 1890, **256**, 184; Bischoff, Berichte 1890, **23**, 1465; Bischoff u. Mintz, Berichte 1890, **23**, 649; 1891, **24**, 1046; Bischoff u. Jaunsnicker, Berichte 1890, **23**, 3402; Auwers u. Jackson, Berichte 1890, **23**, 1611; Auwers u. Köbner, Berichte 1891, **24**, 1930; Auwers u. Kauffmann, Berichte 1892, **25**, 3232.

So häufig auch die symmetrische Dimethylglutarsäure Gegenstand der Besprechung gewesen ist, sind doch ihre Salze leider so gut wie gar nicht untersucht worden. Zweifellos würde sich bei gründlicher Kenntniss der Salze, namentlich derjenigen mit den alkalischen Erden, auf deren Verhalten ein bequemeres und eleganteres Verfahren zur Scheidung der maleïnoïden Form von der fumaroïden gründen lassen, als das von Auwers und Köbner mitgetheilte.

Ausgangsmaterialien: Natriummethylmalonsäureester, α-Bromisobuttersäureester, Natriummetall.

Darstellung.

92 g auf dem Wasserbade vorgewärmter α-Bromisobuttersäureester werden zu einer heissen alkoholischen Lösung von 82 g Methylmalonsäureester und 10,8 g Natrium gefügt.

Es tritt lebhaftes Sieden des Alkohols ein und nach fünfstündiger Digestion des Gemisches auf dem Wasserbade ist die Flüssigkeit neutral geworden. Der Alkohol wird nun zum grössten Theil verjagt, das Reactionsprodukt durch Wasser abgeschieden, gewaschen und durch trockene Filter filtrirt.

Bei der Rectification werden 51 g, d. h. 37,5 % der Theorie, an ölförmigem, von 275—285° destillirendem Ester erhalten.

Zur Verseifung dieses Tricarbonsäureesters wird 1 Volumen Ester mit 3/4 Volumen concentrirter Salzsäure und 3/4 Volumen Wasser vermischt und am Rückflusskühler bis zum Verschwinden der Oelschicht gekocht. Diese Verseifung nimmt 9—11 Stunden in Anspruch. Um die letzten Oelspuren zu beseitigen, wird die heisse Flüssigkeit filtrirt und darauf in flachen Schalen der Verdunstung überlassen. Nach zwölfstündigem Stehen scheiden sich beträchtliche Mengen rein weisser Krystalle aus, welche die Form verwachsener Prismen zeigen. Aus der Mutterlauge fallen nach längerem Stehen, eventuell nach mässiger Concentration, weitere Krystallmassen von gleicher Form und Reinheit aus.

Die späteren Krystallisationen sind weniger rein, und schliesslich bleibt ein dicker Syrup übrig.

Die Gesammtmenge der beiden ersten Krystallisationen beträgt

nach Auwers und Kauffmann meist zwischen 30—40 % der Theorie.

Der Schmelzpunkt dieses Rohproduktes liegt zwischen 96° und 100°. Die Säure wird nun 5—6mal aus heissem Benzol umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man eine Säure, welche bei etwa 100° zu einer trüben Flüssigkeit schmilzt, die erst über 110° klar wird. Um die die Trübung verursachende hochschmelzende Beimengung zu entfernen, behandelt man die Säure mit warmem Chloroform, worin sie sich bis auf geringe Quantitäten leicht auflöst. Nach dem Erkalten wird die Chloroformlösung fractionirt mit Ligroïn gefällt. Hierbei scheiden sich zuerst Krystalle vom Schmelzpunkt 120° und 160° aus, während in den späteren Ausscheidungen sich die reine Säure befindet. Durch mehrfache Wiederholung dieses Verfahrens werden schliesslich Krystalle gewonnen, welche bei 101° erweichen und bei 102—103° glatt zu einer fast klaren Flüssigkeit zusammenschmelzen.

Vorgang.

In der alkoholisch-alkalischen Flüssigkeit wird ein grosser Theil der α-Bromisobuttersäure in Methacrylsäureester umgewandelt, dieser verbindet sich mit dem Natriummethylmalonester zu einem Condensationsprodukt, welches bei der Verseifung die Dimethylglutarsäure liefert:

$$\begin{array}{ccccc} & & CH_3 & & CH_3 \\ & & | & & | \\ CH_2 & + & C{=}(COOC_2H_5)_2 & = & CH_2\text{-}C{=}(COOC_2H_5)_2. \\ \| & & | & & | \\ CH_3\text{-}C\text{-}COOC_2H_5 & & Na & & CH_3\text{-}C(Na)\text{-}COOC_2H_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} CH_3\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}C\text{-}CH_3 & & CH_3\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}CH_3 \\ |\qquad\qquad \| & + 3\,H_2O = & |\qquad\qquad | \\ CO_2C_2H_5\ (CO_2C_2H_5)_2 & & COOH\quad COOH \\ & & + CO_2 + 3\,C_2H_5(OH). \end{array}$$

Es bilden sich bei diesem Processe zwei isomere Dimethylglutarsäuren. Als Hauptprodukt die maleïnoïde Form vom Schmelzpunkt 102—103°, als Nebenprodukt die fumaroïde Form, welche bei 128° schmilzt.

Prüfung.

Die Dimethylglutarsäure krystallisire in kleinen glänzenden Prismen, die schon in kaltem Wasser leicht löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liege zwischen 102—103°. Die Säure sei leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in heissem, nahezu unlöslich in Ligroïn. Ihr Kalksalz krystallisire mit $2\frac{1}{2}$ Molekülen Krystallwasser [1].

[1] Zelinsky u. Besredka, Berichte 1891, **24**, 472.

Pimelinsäure, $C_7H_{12}O_4 = 159,6$.

$COOH\text{-}(CH_2)_5\text{-}COOH$.

Synonyma: α- oder Normalpimelinsäure (Heptandisäure).

Litteratur: Baeyer, Berichte 1877, **10**, 1358; Perkin, Berichte 1885, **18**, 3248; Perkin u. Prentice, Journ. of chem. Soc. 1887, **51**, 240; 1891, **59**, 825; Volhard, Liebig's Ann. 1892, **267**, 81; Wislicenus u. Mager, Liebig's Ann. 1893, **275**, 356; Baeyer, Liebig's Ann. 1893, **278**, 100.

Ausgangsmaterial: Pentantetracarbonsäureester.

Darstellung.

120 g des Pentantetracarbonsäureesters werden in einem Kolben mit Rückflusskühler mit einer Mischung von 120 ccm concentrirter Schwefelsäure und 120 ccm Wasser versetzt und etwa ½ Stunde lang auf offener Flamme in sehr lebhaftem Sieden gehalten. Hierbei stellt man das Kühlwasser ab, so dass der abgespaltene Alkohol entweichen kann. Das Auftreten von Schwefeldioxyd zeigt das Ende der Reaction an. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich die Pimelinsäure als schnell erstarrendes Oel aus. Aus der Mutterlauge werden durch Ausziehen mit Aether die letzten Reste der Säure erhalten. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wird die Pimelinsäure rein gewonnen.

Die Ausbeute ist nach Baeyer gleich der theoretischen.

Vorgang.

$$(C_2H_5OOC)_2CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}(COOC_2H_5)_2 + 2\,H_2O =$$
$$HOOC\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH + 2\,C_2H_5(OH) + 2\,CO_2.$$

Prüfung.

Pimelinsäure bilde lange feine Nadeln (aus Benzol) oder grosse dünne rhombische Prismen (aus Wasser) vom Schmelzpunkt 105°, welche leicht löslich in Alkohol, heissem Benzol und Aether sind. Beim Erhitzen sublimirt die Pimelinsäure. Charakteristisch ist das Kalksalz, $CaC_7H_{10}O_4$, welches in kaltem Wasser leichter löslich ist als in heissem.

Kocht man daher eine kalt gesättigte Lösung, so scheidet sich ein körnig-flockiger Niederschlag ab.

Korksäure, $C_8H_{14}O_4 = 173,6$.

$COOH\text{-}(CH_2)_6\text{-}COOH$.

Synonymon: (Oktandisäure).

Litteratur: Laurent, Liebig's Ann. 1838, **28**, 258; Bromeis, Liebig's Ann. 1840, **35**, 96, 89; Tilley, Liebig's Ann. 1841, **39**, 166; Sacc, Liebig's Ann. 1844, **51**, 226; Wirz, Liebig's Ann. 1857, **104**, 271; Arppe, Liebig's Ann. 1861, **120**, 292, 288; 1862, **124**, 89; Grote, Liebig's Ann. 1864, **130**, 208; Dale, Liebig's Ann. 1864, **132**, 244; Schröder, Liebig's Ann. 1867, **143**, 33; Pouchet, Jahresber. **1874**, 358; Brown u. Walker, Liebig's Ann. 1891, **261**, 119.

Nach den älteren Angaben über die Darstellung der Korksäure aus Korkabfällen werden so unbefriedigende Ausbeuten erhalten, dass nachstehend nur die Oxydation des Ricinusöls beschrieben wird, obwohl auch bei dieser nur 4% vom Ausgangsmaterial an Korksäure gewonnen werden. Es sei aber dabei darauf hingewiesen, dass neuerdings Korkabfälle in grossen Mengen gesammelt und zu Korkpulver verarbeitet werden, welches zur Darstellung des sogenannten Linoleums dient. Dieses Korkpulver dürfte ebenfalls ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Darstellung der Korksäure abgeben.

Ausgangsmaterialien: Ricinusöl, Salpetersäure.

Requisiten: Glasballon von 20 l Inhalt; sehr grosser Kühler.

Darstellung.

In einem Glasballon von 20 l Inhalt erhitzt man 4 l Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 auf einem Volhard'schen Gasofen bis zum Sieden. Der Glasballon ist mit einem Vorstoss verbunden, an den sich ein sehr gut wirkender Glaskühler anschliesst. Ausserdem geht durch den Hals des Glasballons ein Hahntrichterrohr, das gerade in der Mitte des Ballons in einer feinen Spitze endigt. Sobald die Salpetersäure ins Sieden gekommen ist, lässt man allmählich 1 l Ricinusöl zutropfen. Dabei findet so lebhafte Reaction statt, dass man die Flammen des Gasofens ganz klein stellt und das Tempo der Tropfen so regelt, dass der Kühler die sich entwickelnden Dampfmassen bewältigen kann.

Ist auf diese Weise alles Ricinusöl eingetragen, so wird das Gemisch noch einen Tag lang erhitzt. Dann lässt man erkalten.

Unter den Oxydationsprodukten befindet sich ausser Korksäure und Azelaïnsäure ein flüchtiges Oel und ein nicht flüchtiger öliger Körper, theils auf der sauren Lösung schwimmend, theils darin aufgelöst. Nachdem mittelst Scheidetrichter das Oel entfernt ist, wird die Salpetersäure durch Abdampfen und allmähliches Zugiessen von Wasser entfernt, wobei von dem öligen Körper noch mehr abgeschieden wird. Ist die klare gelbliche Lösung genug eingeengt, so erstarrt sie fast gänzlich zu einer weissen körnigen Masse. Dieses feste Säuregemisch saugt man auf einem Nutschenfilter ab und wäscht mit kaltem Wasser, wobei hauptsächlich Oxalsäure in Lösung

geht. Das zurückbleibende schwerer lösliche Säuregemisch wird aus heissem Wasser umkrystallisirt und dadurch von Oxalsäure und dem öligen Körper vollständiger gereinigt. Die nach dem Erkalten wieder gewonnene Krystallisation wird mit kaltem Wasser auf dem Trichter gewaschen, getrocknet, geschmolzen und nach dem Erstarren gepulvert. Aus diesem geschmolzenen Pulver werden nun die leichter löslichen Säuren mit Wasser vollständig ausgezogen, ohne dass dabei ein erheblicher Abgang der schwerer löslichen Hauptmasse stattfindet. Das mit Wasser behandelte Pulver wird wieder vollständig getrocknet, darauf mit kaltem Aether behandelt, wobei die Azelaïnsäure aufgelöst und von der Korksäure getrennt wird. Hierzu übergiesst man in einem Scheidetrichter das Pulver mit ungefähr dem doppelten Volumen Aether, schüttelt kräftig durch und giesst nach einer Weile die klare Lösung in einen Kolben, woraus der Aether abdestillirt wird. Diese Operation wiederholt man noch einigemal, wodurch der in Aether lösliche Theil vollständig ausgezogen wird.

Der Theil von den körnigen Oxydationsprodukten des Ricinusöls, welcher vom Aether nicht oder nur schwierig aufgenommen wird, ist Korksäure, welche aus kochendem Wasser wiederholt umkrystallisirt wird.

Verdunstet man jeden der ätherischen Auszüge für sich, so bemerkt man, dass die ersten Auszüge wesentlich ein in Wasser unlösliches Oel enthalten. Dann folgen Auszüge, welche nur aus Azelaïnsäure bestehen, hierauf solche, welche Gemenge von Azelaïnsäure und Korksäure enthalten und zuletzt bekommt man Extracte von reiner Korksäure.

Die Ausbeute beträgt nach Dale etwa 4 Theile Korksäure und 3,3 Theile Azelaïnsäure (S. 243) aus 100 Theilen Ricinusöl.

Prüfung.

Die Korksäure bilde zolllange Nadeln oder unregelmässige Tafeln vom Schmelzpunkt 140°. Sie sublimire in Nadeln bei 150 bis 160° unter theilweiser Zersetzung. Zerfällt beim Glühen mit Baryt in CO_2 und Hexan und beim Destilliren mit Kalk in Kohlensäure, Wasser und Suberon (S. 196).

Löse 1 g Korksäure in Ammoniak und verdampfe auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation. Es entsteht das Ammoniaksalz $(NH_4)_2C_8H_{12}O_4$, welches in quadratischen Tafeln krystallisirt, beim Erhitzen Ammoniak abgiebt und dann bei 120° schmilzt.

Homophtalsäure, $C_9H_8O_4 = 179{,}6$.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\text{-}COOH\\COOH\end{matrix}.$$

Synonyma: Isuvitinsäure, Phenylessig-o-carbonsäure.

Litteratur: Hlasiwetz u. Barth, Liebig's Ann. 1866, **138**, 68; W. Wislicenus, Liebig's Ann. 1886, **233**, 106.

Ausgangsmaterialien: Benzylcyanidorthocarbonsäure (siehe unten), Natronhydrat.

Darstellung.

100 g Benzylcyanidorthocarbonsäure werden am Rückflusskühler mit 300 ccm 20%iger Natronlauge erhitzt. Hierbei entwickelt sich viel Ammoniak und aus der erkalteten Lösung fällt Salzsäure einen reichlichen krystallinischen Niederschlag, von welchem durch Eindampfen der Mutterlauge noch mehr gewonnen wird. Die rohe Säure wird durch Umkrystallisiren zuerst aus Eisessig, dann aus Wasser gereinigt.

Vorgang.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\text{-}CN\\COOH\end{matrix} + 2\,H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\text{-}COOH\\COOH\end{matrix} + NH_3.$$

Prüfung.

Phenylessig-o-carbonsäure bilde kurze dicke Prismen, welche bei 175° unter Abgabe von Wasser schmelzen. Bei höherem Erhitzen zersetzt sich die Säure. Sie ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heissem Wasser, schwerer in Aether, unlöslich in Chloroform und Benzol.

Camphoronsäure, $C_9H_{14}O_6 = 217{,}5$.

$$\begin{matrix}(CH_3)_2.C.COOH\\ |\\ CH_3.C.COOH\\ |\\ CH_2.COOH\end{matrix}$$

Synonymon: Trimethyltricarballylsäure.

Litteratur: Kachler, Berichte 1885, **18**, 2990; Liebig's Ann. 1871, **159**, 286; 1872, **162**, 262; Bredt, Liebig's Ann. 1884, **226**, 251; Helle, Dissertation, Bonn 1893, S. 10.

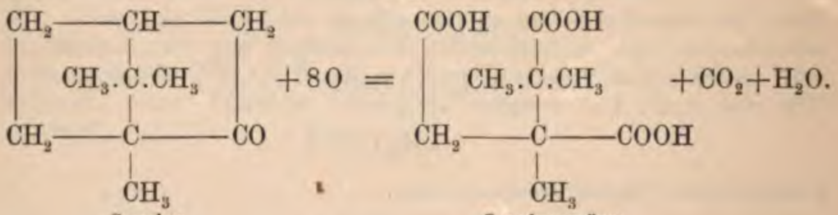
Ausgangsmaterialien: Campher; oder Laugen von der Bereitung der Camphersäure.

Darstellung.

In den zur Darstellung der Camphersäure (S. 224) dienenden Porcellantopf giebt man 500 g Campher und 2 l Salpetersäure vom spec. Gew. 1,33, erhitzt einige Tage im siedenden Wasserbade und saugt nach dem Erkalten Campher und Camphersäure ab. Die so gewonnenen Laugen oder auch die mit verdünnterer Salpetersäure erhaltenen Camphersäurelaugen werden erst auf Volhard'schem Gasofen, dann auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, wobei man zum Schluss häufig umrühren muss. Zu dem harzigen Rückstand setzt man noch einige Male etwas Wasser und dampft wieder ein, bis die Salpetersäure völlig verjagt ist. Dann löst man in möglichst wenig heissem Wasser und versetzt vorsichtig mit etwas Baryumcarbonat, wobei das erst in 50 Theilen siedendem Wasser und 120 Theilen kaltem Wasser lösliche saure camphersaure Baryum ausfällt. Wenn sich der Niederschlag nicht weiter vermehrt, lässt man erkalten, saugt ab, neutralisirt die Lauge in der Kälte vollends mit Baryumcarbonat und filtrirt. Beim Erhitzen des Filtrats fällt das neutrale Baryumsalz der Camphoronsäure $(C_9H_{11}O_6)_2Ba_3$ unlöslich aus. Um die Fällung vollständig zu machen, giebt man der heissen Flüssigkeit noch heiss gesättigtes Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaction zu. Das camphoronsaure Baryum wird abgesaugt, mit heissem Wasser tüchtig ausgekocht und ausgewaschen.

Das Baryumsalz trägt man noch feucht unter Umrühren in warme Salpetersäure ein, von der man das 1½fache der berechneten Menge anwendet. Auf 200 g rohes, feuchtes Barytsalz sind 170 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,33 zu verwenden. Nach dem Erkalten saugt man das abgeschiedene Baryumnitrat ab, wäscht mit wenig verdünnter Salpetersäure nach und versetzt das erwärmte Filtrat vorsichtig mit Schwefelsäure, solange noch ein Niederschlag entsteht. Nachdem die nur geringe Menge von Baryumsulfat wieder durch Filtration entfernt ist, dampft man zur Trockne und verjagt aus dem Rückstand die noch anhaftende Salpetersäure durch mehrmaliges Eindampfen mit wenig Wasser. Endlich krystallisirt man die zurückbleibende Camphoronsäure aus möglichst wenig heissem Wasser um.

Vorgang.



Campher — Camphoronsäure

Prüfung.

Die Camphoronsäure bilde mikroskopische Nadeln und schmelze unter theilweiser Zersetzung bei 136—137°. Sie sei sehr leicht

löslich in Wasser, Alkohol und gewöhnlichem Aether, schwer in absolutem Aether. Löse 1 g Camphoronsäure in 10 ccm gewöhnlichem Aether und leite gasförmiges Ammoniak in die Lösung. Es fällt das Ammoniaksalz $NH_4C_9H_{13}O_6$ als krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 127—128° aus.

Behandelt man das rohe camphoronsaure Baryum mit Salzsäuregas in absolut alkoholischer Lösung, so entsteht, neben dem neutralen Triäthylester, als Hauptprodukt der saure, in kohlensaurem Natron lösliche Diäthylester $C_6H_{11}(COOC_2H_5)_2COOH$. Letzterer spaltet beim Erhitzen auf ca. 300° ein Molekül Alkohol ab; bei darauf folgender Destillation geht bei 298° Anhydrocamphoronsäuremonoäthylester $C_6H_{11}(COOC_2H_5){<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}}{>}O$ über. Dieser flüssige Ester verwandelt sich beim Stehen mit Wasser in den bei 128—129° schmelzenden Camphoronsäuremonoäthylester $C_6H_{11}(COOC_2H_5)(COOH)_2$.

Azelaïnsäure, $C_9H_{16}O_4 = 187{,}6$.

$COOH\text{-}(CH_2)_7\text{-}COOH$.

Synonyma: Lepargylsäure (Nonandisäure).

Litteratur: Buckton, Jahresber. **1857**, 303; Wirz, Liebig's Ann. 1857, **104**, 261; Arppe, Liebig's Ann. 1862, **124**, 86; Gantter u. Hell, Berichte 1881, **14**, 1552.

Ausgangsmaterial: Rückstände von der Korksäurebereitung, siehe Korksäure (S. 239).

Darstellung.

Die bei der Darstellung der Korksäure (S. 239) gewonnenen ätherischen Auszüge werden abdestillirt, der Rückstand mit Magnesiumcarbonat neutralisirt und die Lösung zum Syrup eingedampft.

Das beim Erkalten abgeschiedene Salz wird auf dem Nutschfilter abgesaugt und aus Wasser umkrystallisirt. Um die freie Säure zu gewinnen, löst man das Magnesiumsalz in heisser verdünnter Salzsäure und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt die Azelaïnsäure.

Prüfung.

Azelaïnsäure bilde grosse Blätter oder lange, abgeplattete Nadeln, welche bei 106° schmelzen. Sie ist löslich in 700 Theilen Wasser von 15°, in jedem Verhältniss in siedendem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol.

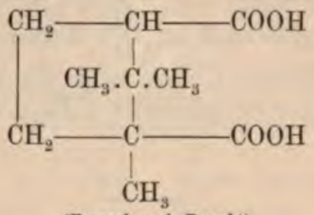
Beim Glühen mit Baryt giebt die Säure Normalheptan.

Neutralisire 1 g Azelaïnsäure mit verdünntem Ammoniak und

gieb hierzu 1 g wasserfreies Chlorcalcium. Beim Erwärmen scheidet sich das Calciumsalz $CaC_9H_{14}O_4$ als körnig-krystallinischer Niederschlag aus.

Camphersäure, $C_{10}H_{16}O_4 = 199{,}5$.

(Gewöhnliche oder Rechtscamphersäure.)



(Formel nach Bredt)

Litteratur: Kosegarten, Dissertation, Göttingen 1785; Laurent, Liebig's Ann. 1837, **22**, 135; Kachler, Liebig's Ann. 1872, **162**, 262; Wreden, Liebig's Ann. 1872, **163**, 323; Maissen, Berichte 1880, **13**, 1873; Helle, Dissertation, Bonn 1893.

Die Reinigung der Säure geschieht besser durch das Kalksalz als durch das Natronsalz, wenn man sie ganz frei von Campher erhalten will.

Ausgangsmaterial: Campher.

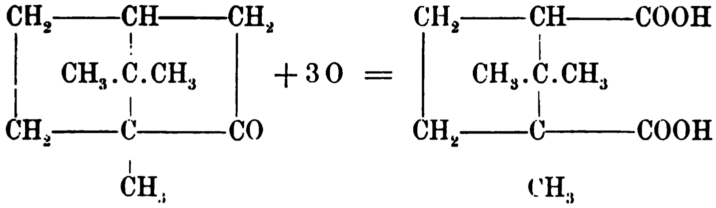
Darstellung.

Man beschickt einen mit verschliessbarem Deckel versehenen Porcellantopf von etwa 10 l Inhalt mit 300 g Campher und 3 l Salpetersäure vom spec. Gew. 1,27 (erhalten durch Vermischen von 2 Vol. käuflicher concentrirter Säure mit 1 Volumen Wasser). In den Tubus des Deckels wird ein weites, langes Steigrohr aus Glas eingesetzt und mittelst eines Pfropfens von Asbestschnur, den man mit Gypsbrei dichtet, befestigt. Man erwärmt nun einige Tage lang im lebhaft siedenden Wasserbade, bis die Dämpfe im Steigrohr nur noch schwach gefärbt erscheinen, saugt die beim Erkalten auskrystallisirende Säure ab und wäscht sie mit wenig Wasser aus. Die feuchte Rohsäure wird in 1 l heissem Wasser suspendirt und siedend mit etwa der Hälfte einer aus 100 g gebranntem Marmor hergestellten Kalkmilch versetzt, wodurch die Säure in das leichtlösliche saure Kalksalz umgewandelt wird. Man filtrirt nach dem Erkalten die noch stark sauer reagirende Lösung von etwas unverändert zurückgebliebenem Campher ab, erhitzt sie aufs Neue und giebt den Rest der Kalkmilch zu. Dadurch fällt das ziemlich schwerlösliche neutrale Kalksalz nieder, das man nach dem Erkalten absaugt und durch Salzsäure zersetzt. Die abgeschiedene Campher-

säure wird aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Die Ausbeute an ganz reiner Säure beträgt etwa 250 g.

Will man neben der Camphersäure auch Camphoronsäure aus der salpetersauren Mutterlauge gewinnen, so wendet man zweckmässig eine stärkere Salpetersäure zur Oxydation an (vgl. unter Camphoronsäure S. 241).

Vorgang.



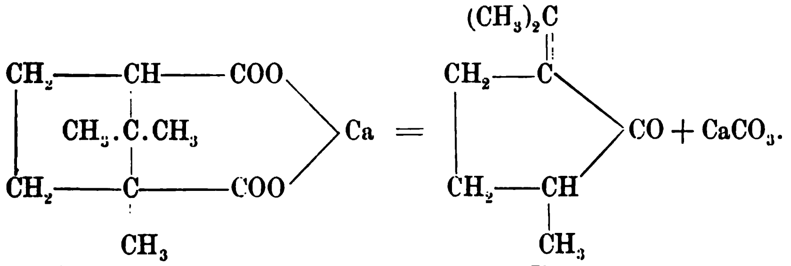
Campher — Camphersäure

Die durch weitere Oxydation entstehenden Produkte, Camphansäure und Camphoronsäure, bleiben, da sie leichter löslich sind, in der salpetersauren Mutterlauge. Dagegen ist die Verwandlung der Camphersäure in ein Salz zur Reinigung doch unerlässlich, da der rohen Säure hartnäckig Campher anhaftet, der sich durch blosses Umkrystallisiren nicht entfernen lässt.

Prüfung.

Camphersäure bilde Blättchen oder Säulen, die bei 178° schmelzen. 1 Theil Säure braucht 160 Theile Wasser von 12° und 10—12 Theile kochenden Wassers zur Lösung. Die Säure ist in Alkohol sehr leicht löslich, aber unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid geht sie in Camphersäureanhydrid (S. 277), bei der Behandlung mit Brom und Bromphosphor in Bromcamphersäureanhydrid (S. 278) über.

Beim Erhitzen camphersaurer Salze bildet sich mitunter Camphersäureanhydrid, hauptsächlich aber Phoron:



Camphersaurer Kalk — Phoron

Naphtalsäure, $C_{12}H_8O_4 = 215{,}5$.

Litteratur: Behr u. van Dorp, Liebig's Ann. 1874, **172**, 266; Bamberger u. Philip, Liebig's Ann. 1887, **240**, 180; Berichte 1887, **20**, 243; Graebe u. Gfeller, Berichte 1892, **25**, 652; Liebig's Ann. 1893, **276**, 5.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Naphtalsäure dient das Acenaphten. Will man die Säure allein erhalten, so ist nach Darstellung I zu arbeiten, verarbeitet man dagegen den Kohlenwasserstoff zunächst auf Acenaphtenchinon, so gewinnt man die Säure als Nebenprodukt (Darstellung II).

Ausgangsmaterialien ad I: Acenaphten; Eisessig; Natriumdichromat.
ad II: Rückstände von der Darstellung des Acenaphtenchinons (s. S. 203).

I. Darstellung aus Acenaphten.

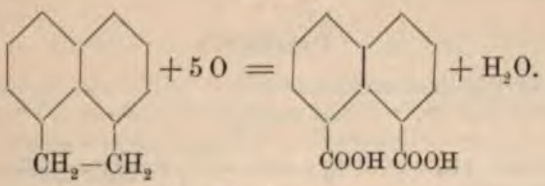
Man löst in einem Kolben von ca. 3 l Inhalt 100 g Acenaphten unter Erwärmen in 1200 ccm Eisessig, lässt auf 80° abkühlen und fügt nun anfangs sehr allmählich unter Rühren oder Schütteln 680 bis 700 g grob gepulvertes Natriumdichromat hinzu, indem man darauf achtet, dass die Temperatur nur bis 85° steigt. Lässt die Reaction nach, so giebt man das Dichromat schneller zu, erwärmt dann auf dem Wasserbade und erhitzt schliesslich nach 2 Stunden im Oelbade unter Rückfluss bis zum Sieden der Essigsäure. Man giesst dann den Kolbeninhalt in warmes Wasser und saugt den körnigen Niederschlag auf einem Saugfilter ab. Das abgesaugte Anhydrid kocht man mit 1200 ccm 5%iger Natronlauge, bis sich alles gelöst hat, fügt noch etwas Wasser hinzu, da das Natronsalz in überschüssiger Natronlauge schwer löslich ist, und fällt mit Salzsäure, wobei die Säure nur wenig gefärbt ausfällt. Sollte bei dem Kochen mit Natronlauge nicht alles in Lösung gehen, so oxydirt man den Rückstand nach dem Trocknen durch Erhitzen mit 2 Theilen Natriumdichromat und 4—5 Theilen Eisessig im Wasserbade. Um die Säure ganz farblos zu erhalten, kocht man sie mit 1 Theil Natriumdichromat und 2—3 Theilen Eisessig einige Stunden lang. Auch durch Krystallisation aus heisser concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) erhält man die Säure als farbloses Anhydrid (Schmelzpunkt 274° corr.). Die Ausbeute beträgt 112—116 g Anhydrid (statt 128 g).

II. Darstellung als Nebenprodukt bei der Darstellung von Acenaphtenchinon (s. S. 203).

Das bei der Digestion des rohen Acenaphtenchinons mit Sodalösung erhaltene Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert, wobei sich

eine rohe, bräunlich gefärbte Naphtalsäure ausscheidet. Ferner wird der in Natriumdisulfit unlösliche Rückstand von der Darstellung des Acenaphtenchinons mit seinem 5fachen Gewicht Natriumdichromat und seinem zehnfachen Gewicht Eisessig 2 Stunden lang gekocht, die Masse mit Wasser verdünnt, die abfiltrirte Fällung mit heisser Sodalösung digerirt und das Filtrat ebenfalls mit Salzsäure gefällt. Die vereinigten Fällungen werden bei 60° unter Zusatz von Thierkohle in Alkohol aufgelöst und von der filtrirten Lösung die Hauptmenge des Alkohols im siedenden Wasserbade abdestillirt. Aus dem Rückstande scheidet sich das Naphtalsäureanhydrid ab. Man saugt dasselbe ab; um es in die freie Säure überzuführen, bringt man es durch Kochen mit Soda in Lösung und fällt die erkaltete Lösung mit Salzsäure.

Vorgang.



Prüfung.

Naphtalsäure bilde lange, weisse, seideglänzende Nadeln.

Auf 140—150° erhitzt, verliert die Säure ohne zu schmelzen 1 Molekül Wasser und geht in ihr Anhydrid über, welches bei 265—266° (Behr und van Dorp, Bamberger), in ganz reinem Zustand bei 274° corr. (Graebe) schmilzt.

In Wasser ist sie fast unlöslich, schwer löslich in Aether, reichlich löst sie sich jedoch in schwach erwärmtem Alkohol. Beim Kochen dieser alkoholischen Lösung geht die Säure in ihr Anhydrid über, welches sich in langen, flachen Nadeln abscheidet.

Beim Schmelzen mit Resorcin entsteht ein Fluoresceïn. Erwärmt man die Säure mit Ammoniak, so scheidet sich Naphtalsäureimid als weisser krystallinischer Niederschlag aus, welcher sich in Alkalien löst und auf Zusatz von Säuren in glänzenden weissen Nadeln wieder abscheidet.

Dioxydiphenylmethandicarbonsäure, $C_{15}H_{12}O_6 = 287{,}3$.

$$CH_2\begin{cases} C_6H_3(OH)COOH \\ C_6H_3(OH)COOH \end{cases}$$

Synonymon: Methylendisalicylsäure.

Litteratur: Geigy & Comp. in Basel, D. R.-P. Nr. 49970 vom 26. Februar

1889 (Friedländer, Theerfarbenfabrikation II, 50); N. Caro, Berichte 1892, **25**, 939.

Ausgangsmaterialien: Salicylsäure; 30%ige Formaldehydlösung.

Darstellung.

100 g Salicylsäure werden mit 50 g 30%iger Formaldehydlösung und 340 ccm concentrirter Salzsäure (vom spec. Gew. 1,18) so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die feinen Nadeln der Salicylsäure sich in ein schweres sandiges Pulver verwandelt haben. Man saugt dieses ab und reinigt es durch Auskochen mit Wasser.

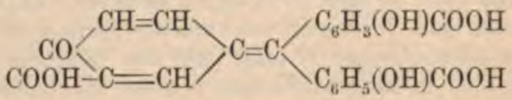
Vorgang.

$$C_6H_4(OH)COOH + CH_2O = CH_2[C_6H_3(OH)COOH]_2 + H_2O.$$

Prüfung.

Dioxydiphenylmethandicarbonsäure bilde ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver, welches unter Aufschäumen bei 238° schmilzt. Sie löst sich kaum in kochendem Wasser, leicht dagegen in Alkohol und in Aether. Bei der Condensation mit Salicylsäure in Gegenwart oxydirender Substanzen entsteht Aurintricarbonsäure (vgl. das folgende Präparat).

Aurintricarbonsäure, $C_{22}H_{14}O_9 = 421$.



Litteratur: Geigy & Comp. in Basel, D. R.-P. Nr. 49970 vom 26. Februar 1889 (Friedländer, Theerfarbenfabrikation II, 50); N. Caro, Berichte 1892, **25**, 941.

Ausgangsmaterialien: Dioxydiphenylmethandicarbonsäure (S. 247); Salicylsäure; Natriumnitrit.

Darstellung.

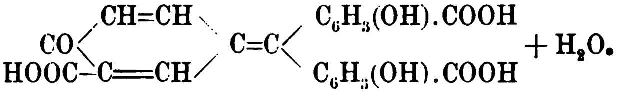
Man verreibt in einer geräumigen Reibschale 50 g Natriumnitrit mit 360 ccm concentrirter Schwefelsäure und trägt unter fortwährendem Umrühren mit dem Pistill eine innige Mischung von 100 g Dioxydiphenylmethandicarbonsäure mit 50 g Salicylsäure ein. Die dicke, metallisch glänzende Reactionsmasse wird in kaltes Wasser eingegossen, abgesaugt, wiederholt mit Wasser ausgekocht, in Alkali gelöst und mit Salzsäure gefällt. Das gefällte Produkt wird abermals in Alkali gelöst, die Lösung mit Natriumdisulfit bis zur Ent-

färbung versetzt und mit Salzsäure neutralisirt. Dabei fällt bei theilweisem Neutralisiren zuerst die Schwefligsäureverbindung der Aurintricarbonsäure in Form eines hellen, amorphen Pulvers aus, während Harze in Lösung bleiben. Man saugt diese Verbindung ab und erwärmt sie auf 100°, wobei die schweflige Säure entweicht und die Aurintricarbonsäure als Pulver hinterbleibt. Zur völligen Reinigung krystallisirt man aus 50%igem Alkohol um.

Vorgang.

$$CH_2[C_6H_3.(OH).COOH]_2 + C_6H_4.OH.COOH + 2O$$
$$= HO.C{\equiv}[C_6H_3(OH).COOH]_3 + H_2O.$$

$$HO.C{\equiv}[C_6H_3(OH).COOH]_3 =$$



Prüfung.

Aurintricarbonsäure bilde ein rothes, metallisch glänzendes Pulver, welches sich in Natronlauge mit carminrother, in Ammoniak mit braunrother Farbe löst und aus diesen Lösungen durch Mineralsäuren, nicht aber durch Essigsäure gefällt wird. Mit Metalloxyden bildet die Aurintricarbonsäure lebhaft gefärbte Lacke, von denen der rothviolette Chromlack sich durch seine Seifenechtheit auszeichnet.

III. Ketonsäuren.

Brenztraubensäure, $C_3H_4O_3 = 87,8$.

CH_3-CO-COOH.

Synonymon: (Propanonsäure).

Litteratur: Berzelius, Poggendorff's Ann. 1835, **36**, 1; Böttinger, Liebig's Ann. 1874, **172**, 240; Erlenmeyer, Berichte 1881, **14**, 320; Döbner, Liebig's Ann. 1887, **242**, 269; Seissl, Liebig's Ann. 1888, **249**, 296; Adam, Bulletin 1890, [3] **4**, 103.

Die Umwandlung der Weinsäure in Brenztraubensäure einigermaassen quantitativ zu gestalten, ist bisher nicht gelungen. Die besten Ausbeuten liefert noch die hier beschriebene Methode mit Kaliumpyrosulfat. Wenn es sich um Darstellung einer absolut reinen Brenztraubensäure handelt, scheint das minder ausgiebige Verfahren von Seissl (Destillation von Weinsäure mit dem gleichen Gewicht Quarzsand) den Vorzug zu verdienen.

Ausgangsmaterialien: Gepulverte Weinsäure; saures schwefelsaures Kali.

Requisiten: Retorten von 2 l Inhalt.

Darstellung.

Man mischt 150 g Weinsäure mit 300 g grob gepulvertem käuflichem saurem schwefelsaurem Kali [1], füllt die Mischung in eine geräumige Retorte von etwa 2 l Inhalt und erhitzt im Oelbad bis auf 220°. Die Masse schmilzt bald, bläht sich auf und nimmt bald eine tiefbraune bis schwarze Farbe an. Unter lebhafter Entwickelung stark riechender Gase — wesshalb es angezeigt ist, die Destillation unter einem Abzuge vorzunehmen — destillirt eine gelbroth gefärbte, stark saure Flüssigkeit in die Vorlage über. Die Destillation wird unterbrochen, sobald sich im Hals der Retorte keine Oeltropfen mehr zeigen. Als Destillationsrückstand hinterbleibt Kaliumsulfat und kohlige Massen. Das Destillat unterwirft man

[1] Das käufliche Salz besteht grösstentheils aus Kaliumpyrosulfat $K_2S_2O_7$.

der fractionirten Destillation, wobei man den zwischen 140—180° übergehenden Antheil für sich auffängt und nochmals destillirt. Bei dieser zweiten Destillation fängt man das von 150—170° Uebergehende auf; was bei nochmaliger Destillation von 165—170° übergeht, kann als annähernd reine Säure angesehen werden, die allerdings noch Spuren von Wasser enthält und schwach nach schwefliger Säure riecht. Die Ausbeute beträgt 45 g durch dreimalige Destillation gereinigter Säure.

Vorgang.

$$C_4H_6O_6 = C_3H_4O_3 + CO_2 + H_2O.$$

Nebenbei bildet sich etwas Brenzweinsäure, welche aus dem krystallinisch erstarrenden Nachlauf gewonnen werden kann.

Prüfung.

Brenztraubensäure bilde eine farblose Flüssigkeit, die bei 165 bis 170° siede. Dabei zerfällt sie theilweise in Brenzweinsäure und Kohlensäure. Bei 18° hat sie das spec. Gew. 1,288. Brenztraubensäure riecht nach Essigsäure und ist mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung.

Löse 5 g Brenztraubensäure in 20 ccm Wasser und gieb eine Lösung von 8 g salzsaurem Phenylhydrazin in 20 ccm Wasser zu: es scheidet sich ein voluminöser krystallinischer Niederschlag von Hydrazonbrenztraubensäure: $C_6H_5\text{-}NH{=}N{=}C{<}^{CH_3}_{COOH}$ aus. Man saugt ab und krystallisirt aus wenig Alkohol um: man erhält die Hydrazonbrenztraubensäure (auch Benzolazopropionsäure genannt) in schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 169°.

Acetondicarbonsäure, $C_5H_6O_5 = 145,65$.

$$\begin{array}{l} CH_2.COOH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2.COOH \end{array}$$

Synonymon: (Pentan-3-ondisäure).

Litteratur: Pechmann, Berichte 1884, **17**, 2543; Liebig's Ann. 1891, **261**, 155; D. R.-P. Nr. 32245 v. 9. Novbr. 1884, Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M., Friedländer, Theerfarbenfabrikation I, 216.

Ausgangsmaterialien: Käufliche Citronensäure; rauchende Schwefelsäure von 12% Anhydridgehalt.

Requisiten: Eis.

Darstellung.

Käufliche Citronensäure wird durch Schmelzen in einer Porcellanschale auf den Flammen eines Gasofens entwässert. Die Temperatur der Schmelze, welche durch ein eingesenktes Thermometer controllirt wird, darf 145—150° nicht übersteigen. Wenn nach 1—2 Stunden keine Wasserdämpfe mehr entweichen, giesst man die flüssige Säure in nicht zu grossen Portionen in eine geräumige Reibschale, rührt sie mit einem Messer oder eisernen Spatel fortwährend um und zerkleinert die fest gewordene Masse noch heiss mit dem Pistill bis zu höchstens erbsengrossen Stücken.

Die so vorbereitete Citronensäure wird in Portionen von je 500 g in geräumige, 4—6 l fassende Kolben gebracht und darin mit je 550 ccm einer Mischung gleicher Volumina gewöhnlicher concentrirter und rauchender Schwefelsäure (12 % Anhydrid) übergossen. Die Mischung erwärmt sich von selbst und geräth in ein lebhaftes Schäumen. Unterdessen versieht man die Kolben mit Korkstopfen, durch welche ein kurzes Stück Glasrohr von ca. 8 mm lichter Weite gesteckt ist. Nach einer Viertelstunde setzt man die Kolben auf kochende Wasserbäder, bringt dadurch die Reaction in ein lebhaftes Tempo und zündet das entweichende Kohlenoxydgas an. Unter öfterem Umschwenken, um das Uebersteigen des Kolbeninhaltes zu verhindern, erhitzt man nun, bis die blaue Flamme nach wiederholtem Anzünden sogleich wieder verlischt. Das Ende der Reaction ist auch daran zu erkennen, dass die Masse grossblasig wird, vorübergehend lebhafter aufschäumt und dann zusammensinkt. Dieser Punkt ist gewöhnlich nach ½- bis 1stündigem Erhitzen eingetreten. Die Citronensäure hat sich dann vollständig zu einer gelben Flüssigkeit gelöst. Jetzt kühlt man zuerst durch Einsenken in nicht zu kaltes Wasser, danach in Eiswasser ab. Sobald der Kolbeninhalt auf 0—5° abgekühlt ist, giesst man unter gutem Umrühren im dünnen Strahl auf 600 g fein geschlagenes Eis, wobei weder eine Erwärmung noch eine Gasentwickelung auftreten darf. Schliesslich lässt man so lange in Eiswasser stehen, bis die Masse zu einem farblosen Krystallbrei erstarrt ist. Die auskrystallisirte Acetondicarbonsäure wird hierauf in Spitzbeuteln aus Flanell gesammelt, nach dem Abtropfen in ein haltbares Tuch eingewickelt und vorsichtig, aber scharf abgepresst. Wenn nöthig, wird sie zuletzt auf Thonteller aufgestrichen. Aus 1 kg käuflicher Citronensäure erhält man 500—600 g Rohsäure.

Um ganz reine Säure zu gewinnen, zieht man die zerriebene Rohsäure in einem Schüttelcylinder etwa 8 Mal mit der 10fachen Menge Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether vorsichtig abdestillirt; die reine Acetondicarbonsäure hinterbleibt als ein voluminöses, blendend weisses Krystallpulver.

Vorgang.

$$\begin{array}{l} CH_2.COOH \\ | \\ COH.COOH \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2.COOH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} + H_2O + CO.$$

Prüfung der Rohsäure.

Die rohe Acetondicarbonsäure bildet ein weisses, noch etwas feuchtes Pulver oder einen hellgrauen Kuchen, der, in einem offenen Gefäss in den Schwefelsäureexsiccator gestellt, sehr lange unverändert aufbewahrt werden kann, sich jedoch im geschlossenen Gefäss schon nach kurzer Zeit in einen braunen Syrup verwandelt, der Kohlensäure abgiebt und nach Aceton riecht. Die Rohsäure enthält nicht unbedeutende Mengen Schwefelsäure und Wasser; zur Gehaltsbestimmung verfährt man folgendermaassen:

Man löst 5 g Rohsäure in 500 ccm Wasser auf, verdampft von dieser Lösung 250 ccm = 2,5 g in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand wieder in 250 ccm Wasser und titrirt 50 ccm von dieser Lösung mit $^1/_{10}$ Normalalkali und Phenolphtaleïn als Indicator. Ist n die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter $^1/_{10}$ Normalalkali, so ist $\frac{n.97,82}{100}$ der Procentgehalt der Rohsäure an Schwefelsäure.

In 50 ccm der Lösung von 5 g Rohsäure in 500 ccm Wasser bestimmt man durch Titration mit $^1/_{10}$ Normalalkali und Phenolphtaleïn als Indicator die Gesammtsäure, subtrahirt von der Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter die Anzahl der bei der Titration der Schwefelsäure verbrauchten Kubikcentimeter, die Differenz sei m, so ist $\frac{m.145,65}{100}$ der Procentgehalt der Rohsäure an Acetondicarbonsäure.

Prüfung der reinen Säure.

Acetondicarbonsäure bilde weisse Nadeln, die je nach dem mehr oder weniger absoluten Reinheitsgrade bei 120—135° unter Zerfall in Kohlensäure und Aceton schmelzen. Dieselbe Zersetzung erfolgt beim Kochen ihrer Lösungen. Sie ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, weniger leicht in Essigäther und noch weniger in Aether; in Chloroform, Benzol und Ligroïn ist sie so gut wie unlöslich. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Versetzt man die mit Soda neutralisirte Lösung der Acetondicarbonsäure mit einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin, so findet unter Entwickelung von Kohlensäure die Abscheidung farbloser, sehr zersetzlicher Nadeln statt.

Acetondicarbonsäure hält sich nur einige Wochen; beim längeren Aufbewahren fällt sie der Zersetzung anheim.

Lävulinsäure, $C_5H_8O_3 = 115,7$.

$CH_3.CO.CH_2.CH_2.COOH$.

Synonyma: β-Acetylpropionsäure (Pentan-4-onsäure).

Litteratur: Noeldecke, Liebig's Ann. 1869, **149**, 224; Bente, Berichte 1875, **8**, 416; Tollens u. Kehrer, Liebig's Ann. 1875, **175**, 181; 1881, **206**, 207; Conrad, Berichte 1878, **11**, 2178; Fittig u. Wolff, Liebig's Ann. 1881, **208**, 105; Kent u. Tollens, Liebig's Ann. 1885, **227**, 229; Conrad u. Guthzeit, Berichte 1885, **18**, 442; 1886, **19**, 2572; Neugebauer, Liebig's Ann. 1885, **227**, 99; Rischbieth, Berichte 1887, **20**, 1774; Wehmer u. Tollens, Liebig's Ann. 1888, **243**, 314; Seissl, Liebig's Ann. 1888, **249**, 275.

Ausgangsmaterial: Kartoffelstärke.

Requisiten: Eine gläserne Wasserstrahlluftpumpe.

Die Verarbeitung des Rohrzuckers auf Lävulinsäure leidet an dem Uebelstande, dass die beiden Produkte der Inversion von Rohrzucker gegen Säuren sehr verschieden beständig sind, so dass durch verdünnte Säure die Dextrose unangegriffen bleibt, während bei Verwendung starker Säure zwar die Dextrose die gewünschte Umwandlung erleidet, aber dagegen die Lävulose, statt in Lävulinsäure überzugehen, sich unter Verkohlung vollständig zersetzt. Daher ist die Stärke ein viel geeigneteres Ausgangsmaterial, indem sie bei der Inversion nur Dextrose liefert, welche nun leidlich glatt in Lävulinsäure umgewandelt werden kann, so dass, wenn man das Produkt im Vacuum destillirt, die zeitraubende und kostspielige Extraction mit Aether ganz umgangen werden kann (Rischbieth).

Darstellung.

Man beschickt eine geräumige Schale mit 3 l Salzsäure von 1,1 spec. Gew. und trägt, während man auf dem Wasserbade erwärmt, unter Umrühren 3 kg gepulverte Kartoffelstärke ein. Sobald die Stärke zu einem dünnen Syrup gelöst ist, giebt man die Lösung in einen geräumigen Kolben, versieht ihn mit einem Steigrohr und erhitzt ihn etwa 20 Stunden lang im stark kochenden Wasserbade. Nach dem Erkalten wird filtrirt, die auf dem Filter hinterbleibenden humusartigen Substanzen werden stark abgepresst und die Flüssigkeiten zusammen in einen starkwandigen Kolben gegeben. Man verbindet den Kolben direkt mit einer Wasserstrahlpumpe und erhitzt im Wasserbade; nach Verlauf einiger Stunden ist Wasser, Salzsäure und Ameisensäure abdestillirt und man erhält als Rückstand einen braunen Syrup, den man in einen geräumigen Fractionirkolben bringt und im Oelbade im Vacuum die Lävulinsäure abdestillirt. Die Säure geht, sehr wenig gefärbt, fast völlig von 157 bis 160° über und erstarrt leicht in einer Kältemischung. Die Ausbeute an krystallisirbarer Säure beträgt 390 g. Zur völligen Reinigung lässt man die Säure bei Winterkälte in einer Flasche mit eingeschliffenem Glasstopfen langsam krystallisiren, giesst die bräunliche Mutterlauge von den grossen Krystallen ab und schmilzt die krystallisirte Säure an einem warmen Orte im lose verschlossenen

Gefäss. Ueberlässt man die Säure nun bei Zimmertemperatur der Krystallisation, so bleibt wieder eine kleine Menge flüssig. Lässt man das Gefäss nun kurze Zeit umgekehrt stehen, so tropft der weniger reine flüssige Antheil ab und die Säure hinterbleibt in schönen, weissen, grossen Krystallen. Die flüssig gebliebenen Antheile können, falls man sie nicht direkt auf Valerolacton, Angelikalacton (S. 307 u. 309) oder β-Benzallävulinsäure (S. 258) weiter verarbeiten will, durch nochmaliges Fractioniren ebenfalls im krystallisirten Zustande erhalten werden.

Vorgang.

$$CH_2.OH\text{-}(CH[OH])_4\text{-}CHO = CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH + HCOOH + H_2O.$$

Prüfung.

Lävulinsäure bilde farblose, blätterige Krystalle, die bei 32,5 bis 33° schmelzen und unter Normaldruck bei 245—246°, unter 15 mm Druck bei 148—149° sieden. Bei 15° zeige die geschmolzene Säure das spec. Gew. 1,135. Sie ist in Wasser, Alkohol und in Aether leicht löslich.

Erhält man die Säure in gelindem Sieden, so zerfällt sie in Wasser und α- und β-Angelikalacton (S. 307 u. 309); mit Natriumamalgam in saurer Lösung entsteht das Natriumsalz der γ-Oxyvaleriansäure, welches beim Ansäuern Valerolacton (S. 310) liefert.

Löse 11 g Phenylhydrazin in 50 ccm Wasser und 6 ccm Eisessig, gieb 10 ccm geschmolzene Lävulinsäure hinzu: unter schwacher Erwärmung scheidet sich sofort ein gelbes Oel ab, welches bald zu einer fast weissen Krystallmasse erstarrt. Filtrire die Krystalle ab, wasche sorgfältig mit Wasser nach und löse in siedendem Benzol: beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung krystallisirt die Phenylhydrazinlävulinsäure in schönen, farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 108° aus.

Acetondiessigsäure, $C_7H_{10}O_5 = 173,6$.

$$\begin{array}{l} CH_2.CH_2.COOH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2.CH_2.COOH \end{array}$$

Synonyma: Hydrochelidonsäure, Propionondicarbonsäure (Heptan-4-ondisäure).

Litteratur: Haitinger u. Lieben, Monatshefte 1884, **5**, 353; Markwald, Berichte 1887, **20**, 2813; Volhard, Liebig's Ann. 1889, **253**, 206; 1892, **267**, 104.

Ausgangsmaterial: Acetondiessigsäuredilacton (S. 314).

Darstellung.

Erhitze 100 ccm concentrirte Salzsäure in einem Kolben auf dem Wasserbade und trage so viel Acetondiessigsäuredilacton (S. 314) ein, als sich lösen mag. Sodann wird die Flüssigkeit in eine Schale ausgegossen und auf dem Wasserbade weiter erhitzt, bis die Salzsäure grösstentheils verdampft ist. Den Rückstand krystallisirt man aus heissem Wasser um.

Vorgang.

$$C_7H_8O_4 + H_2O = C_7H_{10}O_5.$$

Prüfung.

Acetondiessigsäure bilde glänzende, rhombische Tafeln, die bei 142—143° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Alkohol und in heissem Wasser, wenig löslich in kaltem Wasser und in Aether, sehr schwer in Chloroform und in Aceton und unlöslich in Benzol. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt sowie beim Erwärmen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid wird die Acetondiessigsäure in ihr Dilacton zurückverwandelt.

β-Benzoylpropionsäure, $C_{10}H_{10}O_3 = 177,6$.

$C_6H_5.CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$.

Litteratur: Burcker, Bulletin 1881, **35**, 17; Ann. chim. phys. 1882, [5] **26**, 435; v. Pechmann, Berichte 1882, **15**, 889; Perkin, Journ. of chem. Soc. 1885, **47**, 245; Kues u. Paal, Berichte 1885, **18**, 3325; Fittig, Liebig's Ann. 1890, **256**, 81.

Ausgangsmaterialien: Benzol (durch Krystallisation gereinigt); Bernsteinsäureanhydrid (S. 270); wasserfreies Aluminiumchlorid.

Requisiten: Ein Rührwerk; ein Porcellantopf von etwa 12 l Inhalt.

Darstellung.

Man beschickt einen Glaskolben von 2 l Inhalt mit 1 kg reinem Benzol, 100 g Bernsteinsäureanhydrid und 150 g wasserfreiem, frischbereitetem Aluminiumchlorid [1] und lässt diese Mischung ruhig stehen. Es beginnt alsbald eine lebhafte Salzsäuregasentwickelung, die nach 4 Tagen beendet ist. Man giebt nun die bräunliche Mischung in kleinen Portionen in etwa 5 l Wasser, die sich in einem Porcellantopf oder Thontopf befinden und durch ein Rührwerk kräftig durch-

[1] Dargestellt aus Aluminiumspänen (Seubert u. Pollard, Berichte 1891, **24**, 2575; Hockhausen u. Gattermann, Berichte 1892, **25**, 3521).

gerührt werden. Von Zeit zu Zeit setzt man etwas Salzsäure zu, bis die Aluminiumverbindung vom Wasser, die gebildete Ketonsäure vom Benzol gelöst ist und die Benzolschicht sich glatt vom Wasser scheidet. Man trennt die dunkelrothe Benzolschicht mit Hülfe eines Scheidetrichters von der grünlich gefärbten wässerigen Flüssigkeit und schüttelt das Benzol mehrmals mit kleinen Mengen Sodalösung aus, wobei darauf zu achten ist, dass kein zu grosser Ueberschuss von Soda verwendet wird, da sich sonst Emulsionen bilden und das Benzol sich nicht mehr so leicht von der alkalischen Flüssigkeit trennt. Die schwach alkalischen Lösungen werden mit Salzsäure angesäuert, die in weissen flimmernden Krystallen ausgeschiedene Säure wird abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Zur Reinigung löst man sie in kochendem Wasser auf (5—10 l), giesst die Lösung durch ein angefeuchtetes Filter und erhält beim Abkühlen die Benzoylpropionsäure ganz rein. Auch durch Krystallisation aus Aether erhält man ein reines Produkt.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 150 g.

Vorgang.

Zunächst scheint sich nach der Gleichung

$$C_6H_6 + AlCl_3 = C_6H_5.AlCl_2 + HCl$$

eine Verbindung von Aluminiumchlorid mit Benzol zu bilden, die weiter mit Bernsteinsäureanhydrid reagirt:

$$C_6H_5.AlCl_2 + (CH_2CO)_2O = C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOAlCl_2.$$

Diese Verbindung zerfällt unter dem Einfluss des Wassers in Benzoylpropionsäure und Aluminiumoxychlorid:

$$C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOAlCl_2 + H_2O = C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH + AlCl_2(OH).$$

Aluminiumoxychlorid wird durch Salzsäure in Aluminiumchlorid zurückverwandelt:

$$AlCl_2(OH) + HCl = AlCl_3 + H_2O.$$

Der ganze Process verläuft glatt nur in der Kälte, je höher die Temperatur steigt, desto mehr bilden sich harzige Nebenprodukte.

Prüfung.

Benzoylpropionsäure krystallisirt in weissen Prismen, die bei 116° schmelzen; erhitzt man die Säure etwas über ihren Schmelzpunkt, so färbt sie sich roth, lässt man dann erkalten, so wird sie wieder krystallinisch und bleibt dabei roth gefärbt. Die Säure ist wenig löslich in kaltem Wasser, aber leicht löslich in Wasser von 70°, beim Erhitzen mit Wasser schmilzt sie zunächst und löst sich dann auf. Sie ist leicht löslich in Benzol und scheidet sich daraus in perlmutterglänzenden Schüppchen ab. Aus Aether, worin sie sich sehr leicht löst, krystallisirt sie bald in radial angeordneten Nadeln,

bald in flitterähnlichen Blättchen. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol und in Chloroform, aber fast unlöslich in Ligroïn. Durch Reduction mit Natriumamalgam geht die Säure in Phenylbutyrolacton über (Pechmann).

β-Benzallävulinsäure, $C_{12}H_{12}O_3 = 203{,}5$.

$$C_6H_5CH{=}C{<}\begin{matrix}COCH_3\\CH_2COOH\end{matrix}.$$

Litteratur: Erdmann, Berichte 1885, **18**, 3441; Liebig's Ann. 1889, **254**, 187; 1890, **258**, 129.

Ausgangsmaterialien: Benzaldehyd; frisch geschmolzenes Natriumacetat; Lävulinsäure (S. 254).

Requisiten: Ein Apparat zur Destillation mit Wasserdampf.

Darstellung.

Man mischt in einem Kolben 212 g Benzaldehyd durch kräftiges Umschütteln mit 164 g frisch geschmolzenem und noch heiss zerriebenem Natriumacetat, giebt 232 g Lävulinsäure hinzu und erhitzt am Rückflusskühler über freier Flamme. Das Acetat löst sich sehr schnell unter Bildung von viel freier Essigsäure, während gleichzeitig eine kräftige Kohlensäureentwickelung stattfindet. Man erhält 3—6 Stunden im schwachen Sieden; die Kohlensäureentwickelung lässt nach einiger Zeit nach und hört schliesslich ganz auf, wodurch das Ende der Reaction angezeigt wird. Der dunkel gefärbte, flüssige Kolbeninhalt wird noch heiss der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei geringe Mengen von unverändertem Benzaldehyd und viel freie Essigsäure übergehen. Die Wasserdampfdestillation ist so zu leiten, dass das Volumen des Kolbeninhaltes nicht wesentlich zunimmt. Ist die Hauptmenge der Essigsäure übergegangen, so giesst man die zurückgebliebene dickflüssige Masse noch warm unter Umrühren in dünnem Strahle in 4 l heissen Wassers. Nach dem Erkalten wird die farblose Lösung, welche das β-benzallävulinsaure Natrium enthält, von dem sehr reichlich ausgeschiedenen hellgelben Harz abfiltrirt und mit Salzsäure versetzt. Dabei fällt die β-Benzallävulinsäure zunächst als Oel, erstarrt aber beim Stehen und Reiben mit einem Glasstab, schneller auf Zusatz einiger Kryställchen der reinen Säure, völlig. Nach einiger Zeit hat sich die Säure in weissen kleinen Krystallen am Boden des Gefässes in Menge abgesetzt und wird durch Decantiren und Absaugen von der Lauge getrennt. Durch Bildung der erwähnten harzartigen Produkte leidet die Ausbeute natürlich ganz beträchtlich: direkt erhält man nicht viel mehr als 50 g β-Benzallävulinsäure. Durch Auskochen des Harzes mit Wasser, welches mit Soda alkalisch gemacht ist, und

Ansäuern des Filtrates werden weitere Mengen Benzallävulinsäure gewonnen, ebenso durch Eindampfen der Mutterlaugen, so dass sich die Gesammtausbeute auf 80 g stellt. Unterlässt man die Destillation mit Wasserdampf und giesst das Reactionsprodukt sofort in heisses Wasser, so ist die direkte Ausbeute an Benzallävulinsäure geringer, weil in Folge der Anwesenheit von viel Essigsäure mehr Benzallävulinsäure in das Harz und in die Mutterlauge geht.

Zur völligen Reinigung krystallisirt man die β-Benzallävulinsäure aus heissem Wasser oder aus Chloroform — mit oder ohne Zusatz von Ligroïn — um.

Vorgang.

Benzaldehyd und Lävulinsäure reagiren in stark saurer, wasserfreier Lösung mit einander unter Bildung von β-Benzallävulinsäure:

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH + C_6H_5\text{-}CHO = C_6H_5\text{-}CH{=}C{<}{\begin{matrix}CO\text{-}CH_3\\ CH_2\text{-}COOH\end{matrix}},$$

während in alkalischer Lösung sich die isomere δ-Benzallävulinsäure bildet (s. S. 260).

Prüfung.

β-Benzallävulinsäure krystallisirt aus Wasser in sehr schönen, blendend weissen, spiessigen Krystallen, aus Chloroform in kleinen, compakten weissen Kryställchen, beide Formen schmelzen bei 125°; geringe Verunreinigungen erniedrigen den Schmelzpunkt beträchtlich. Die Säure ist viel leichter löslich als die δ-Benzallävulinsäure: Löse 5 g Säure in 200 ccm kochenden Wassers, die Lösung beginnt sich beim Einkochen zu trüben, sobald das Volumen auf 150 ccm reducirt ist, beim Erkalten krystallisiren bei 17° 4,1 g (die Löslichkeit der Säure ist also bei 100° 1 : 40 [Minimum] bis 1 : 30 [Maximum], bei Zimmertemperatur etwa 1 : 200). Die Säure zersetzt sich schon beim Eindampfen ihrer Lösung zur Trockne (auf dem Wasserbade) sowie beim Erhitzen auf 100° im Luftbade: sie färbt sich braun und verliert beständig flüchtige Produkte. Unter Wasser schmilzt die β-Benzallävulinsäure, ehe sie sich darin auflöst. In Alkohol und Chloroform ist sie leicht, in Ligroïn gar nicht löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich schon in der Kälte mit intensiv gelbrother Färbung auf. Durch Kochen mit starken Alkalilaugen und mit Mineralsäuren wird die β-Benzallävulinsäure gespalten. Koche 2 g β-Benzallävulinsäure mit einer Mischung von 10 ccm destillirter Schwefelsäure und 20 ccm Wasser eine Viertelstunde lang am Rückflusskühler, verdünne mit Wasser und destillire, bis der Rückstand ca. 30 ccm beträgt: mit dem Wasser gehen reichlich farblose Tropfen von Benzaldehyd über.

β-Benzallävulinsäure vermag kein Oxim zu bilden, sondern tritt mit 1 Molekül Hydroxylamin bereits in wässeriger Lösung unter Bildung des in wasserhellen Prismen, bei 94° schmelzenden, neutral reagirenden Benzlävoxims $C_{12}H_{11}O_2N$ zusammen. Bei Destillation

selbst im Vacuum bei 40 mm Druck, ist die β-Benzallävulinsäure nicht ohne Veränderung flüchtig; als Hauptprodukt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck entsteht das 3-Aceto-1-naphtol (S. 168).

δ-Benzallävulinsäure, $C_{12}H_{12}O_3 = 203{,}5$.

C_6H_5-CH=CH
|
CO
|
CH_2
|
CH_2
|
COOH

Litteratur: E. Erlenmeyer jun., Berichte 1890, **23**, 74; H. Erdmann, Liebig's Ann. 1890, **258**, 129; F. Henke, Inaug.-Dissert., Halle a. S. 1891.

Ausgangsmaterialien: Benzaldehyd; Lävulinsäure (S. 254); kohlensäurefreie Natronlauge.

Requisiten: Eine bleierne Kühlschlange; Eis; gespannter Dampf.

Darstellung.

Die δ-Benzallävulinsäure bildet sich aus Benzaldehyd und lävulinsaurem Natrium in wässeriger Lösung, wenn man die verdünnte etwas freies Natriumhydroxyd enthaltende Lösung erwärmt. Die einzige Schwierigkeit ist dabei, dass sich die Säure unter den Bedingungen ihrer Bildung sehr leicht weiter verändert. Dies wird nach dem folgenden Verfahren vermieden.

Je 20 ccm Benzaldehyd = $^1/_5$ Mol. werden in einem Zweiliterkolben mit 200 ccm 96%igem Alkohol gelöst; dazu giebt man 22 ccm geschmolzene Lävulinsäure = $^1/_5$ Mol. und 500 ccm siedend heisses Wasser, unter Umschütteln lässt man zuletzt 100 ccm 12%iger Natronlauge = $^3/_{10}$ Mol. zufliessen. Schon beim Zusammengeben der Flüssigkeiten tritt klare Lösung ein. Während man nun diesen Kolben auf dem Wasserbade erhitzt, wird ein zweiter in derselben Weise beschickt.

Die Reaction verläuft sehr schnell; bei einzelnen Kolben ist sie schon nach zweiminutenlangem Erhitzen beendet. Der rasche Verlauf ist wesentlich dadurch bedingt, dass das angewendete Wasser siedend heiss, die Natronlauge kohlensäurefrei und genau von der angegebenen Concentration ist.

Zeigt das Klarbleiben einer herausgenommenen Probe beim Abkühlen das Ende der Reaction an, so giesst man den Kolben-

inhalt mittelst eines sehr grossen Trichters durch eine Kühlschlange aus Bleirohr, welche sich in einem mit Eis angefüllten Fasse befindet. Die Flüssigkeit fliesst unten kalt ab in ein grösseres Gefäss, in welches man jedesmal vor dem Aufgiessen eines Kolbeninhaltes 100 ccm verdünnte Salzsäure gegeben hat.

Die Säure scheidet sich zuerst milchig ab, wird dann rasch krystallinisch, ist aber noch gelblich gefärbt, fühlt sich klebrig an und riecht nach Benzaldehyd. Letzterer muss schnell entfernt werden, damit er nicht durch Oxydation in Benzoësäure übergeht, welche von der Benzallävulinsäure schwer zu trennen ist.

Zu diesem Zwecke wird die ausgefällte Säure, nachdem 20—30 Kolben beschickt und verarbeitet sind, was etwa 2—3 Stunden in Anspruch nimmt, auf einem Colirtuche gesammelt, in einen dickwandigen Fünfliterkolben gefüllt und der Benzaldehyd mit Wasserdämpfen abgeblasen. Darauf wird die Säure in einem Holzbottich mit 20—30 l heissem Wasser übergossen, durch Einleiten von Wasserdampf in Lösung gebracht und der Rückstand nochmals mit so viel Wasser ausgekocht, dass die vereinigten Filtrate (je nachdem 400 oder 600 ccm Benzaldehyd verarbeitet sind) 30 bezw. 45 l ausmachen. Es bleibt dabei ein in Wasser unlösliches, fast farbloses, in Alkalien lösliches Harz zurück.

Aus der heissen wässerigen Lösung scheidet sich die Säure beim Erkalten zuerst in Oeltröpfchen ab, welche der Flüssigkeit ein milchiges Aussehen geben. Dieselben erstarren allmählich theils zu blätterigen, theils zu nadelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 116 bis 120°. Die Ausbeute an einmal umkrystallisirter Säure beträgt 26% der Theorie. Dieselbe ist jedoch noch durch eine Spur von Benzalangelikalacton verunreinigt und löst sich desshalb nicht klar in kohlensaurem Natrium auf. Zur Abscheidung dieses Lactons wird die Säure in der berechneten Menge kohlensauren Natriums heiss gelöst. Die concentrirte Lösung ist namentlich in der Hitze klar, aber nach dem Verdünnen mit Wasser trübt sie sich merklich und allmählich scheiden sich seideglänzende Kryställchen aus. Das Lacton bildet sich nur in ganz geringer Menge; aus je 300 g Säure erhält man nur etwa 1 g davon.

Aus der filtrirten Lösung des Natriumsalzes wird die Säure wieder durch Salzsäure gefällt und nochmals aus Wasser umkrystallisirt.

Vorgang.

$$C_6H_5\text{-}COH + CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COONa = C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COONa + H_2O.$$

Die Reaction zwischen Benzaldehyd und lävulinsaurem Natrium verläuft sehr schnell, sie ist innerhalb weniger Minuten vollendet; aber die gebildete δ-Benzallävulinsäure verharzt, polymerisirt und spaltet sich leicht wieder; es muss daher die alkalische Lösung des Reactionsproduktes sofort abgekühlt und dann angesäuert werden.

Prüfung.

Die δ-Benzallävulinsäure kann ein sehr verschiedenes Aussehen zeigen. Die noch nicht völlig reine Säure pflegt aus wässeriger Lösung sich in Blättchen abzuscheiden, während die ganz reine Säure meist weisse, compakte Nädelchen bildet, denen sich aber regelmässig auch blätterige Krystalle zugesellen, die sich auf der Oberfläche der Lösung ausbreiten. Beide Formen schmelzen glatt bei 120°.

Löse 2 g δ-Benzallävulinsäure in 170 ccm siedendem Wasser; die klare Lösung muss sich beim Eindampfen trüben, wenn das Volumen auf 110 ccm reducirt ist. Beim Erkalten der Lösung müssen bei 13° 1,92 g wieder auskrystallisiren.

(1 Theil Säure erfordert bei 100° 85 bezw. 55 Theile, bei 13° 1800 Theile Wasser zur Lösung.)

In Alkohol und Chloroform ist sie sehr leicht löslich, schwierig in Benzol und Schwefelkohlenstoff, in Ligroïn ist sie unlöslich. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit derselben intensiven gelbrothen Farbe wie die β-Säure, aber mit einer blaurothen Fluorescenz, während die Lösung der β-Säure eine hellgrüne Fluorescenz besitzt.

Zur Unterscheidung von der isomeren β-Benzallävulinsäure dient ausser dem niedrigeren Schmelzpunkt, der geringeren Löslichkeit und dem Verhalten gegen Hydroxylamin (s. Oxim der δ-Benzallävulinsäure) der Umstand, dass sie gegen Mineralsäuren beständiger ist, indem 1 g δ-Säure mit einem Gemisch von 10 ccm concentrirter Schwefelsäure und 20 ccm Wasser gekocht keinen Benzaldehyd abspaltet. Mische dagegen 5 ccm concentrirter Schwefelsäure mit nur 2 ccm Wasser und koche mit etwas δ-Benzallävulinsäure: sofort tritt der Geruch nach Benzaldehyd auf. Beim Erhitzen mit verdünnter überschüssiger Natronlauge wird die δ-Säure wie die β-Säure leicht unter Freiwerden von Benzaldehyd gespalten.

β-Benzyllävulinsäure, $C_{12}H_{14}O_3 = 205,7$.

$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH<^{COCH_3}_{CH_2COOH}.$$

Litteratur: Erdmann, Liebig's Ann. 1889, **254**, 202.

Ausgangsmaterialien: β-Benzallävulinsäure; 10%iges Natriumamalgam.

Requisiten: Eis.

Die Reduction der β-Benzallävulinsäure erfordert weit mehr Zeit als die der isomeren δ-Säure (S. 264).

Darstellung.

50 g β-Benzallävulinsäure werden in einem starkwandigen Kolben von mindestens 1 l Inhalt in 300 ccm heissen Wassers suspendirt und 2 Tage lang mit 560 g 10 %igem Natriumamalgam behandelt. Durch allmählichen Zusatz von verdünnter Salzsäure (250 ccm concentrirter Säure auf 250 ccm Wasser) sorgt man dafür, dass die Flüssigkeit nie alkalische Reaction annimmt: tritt das ein, so entweicht plötzlich unter Bildung eines dicken, leicht übersteigenden Schaumes viel Wasserstoff in Gasform und die schon gebildete Benzyllävulinsäure wird durch den noch in Reaction tretenden Wasserstoff leicht verändert. Sobald daher die Flüssigkeit sich zu klären beginnt unter Bildung organischer Natriumsalze, setzt man Salzsäure zu, dadurch tritt zuerst eine dicke, weisse Trübung ein; allmählich setzt sich die ausgeschiedene Säure in Oelform ab, anfangs am Boden des Gefässes, bei zunehmender Concentration der Salzlösung an der Oberfläche der Flüssigkeit. Sobald alles Amalgam und die angegebene Menge verdünnter Salzsäure eingetragen ist, giesst man vom Quecksilber ab, giebt in die Flüssigkeit Eis und macht mit Natriumcarbonat alkalisch, wobei eine geringe Menge einer schmierigen, im Wesentlichen aus Benzylvalerolacton bestehenden Masse hinterbleibt. Man filtrirt, schüttelt das Filtrat zur Entfernung geringer Mengen Benzylvalerolacton einmal mit Aether aus und säuert, ohne den Aether aus der wässerigen Flüssigkeit zu verjagen, mit Salzsäure an. Die β-Benzyllävulinsäure fällt dabei als Oel aus, welches schnell zu schönen weissen krystallinischen Massen erstarrt. Die Ausbeute beträgt 48 g bei 80° schmelzender Säure. Man reinigt die Säure durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol. Schon beim ersten Umkrystallisiren steigt der Schmelzpunkt, der durch geringe Verunreinigungen sehr stark herabgedrückt wird, um 15—16°, um sich dann nur noch wenig zu ändern.

Vorgang.

$$C_6H_5\text{-}CH{=}C{<}^{COCH_3}_{CH_2COOH} + H_2 = C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH{<}^{COCH_3}_{CH_2COOH}.$$

Prüfung.

Die ganz reine β-Benzyllävulinsäure krystallisirt in 1—2 cm langen, derben, weissen glänzenden Nadeln, die bei 98—99° (corrigirt) schmelzen. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rein gelber Farbe, die nach 1—2stündigem Stehen in der Kälte grünlich wird und binnen 1—2 Tagen in ein dunkles, sehr beständiges Blaugrün übergeht (charakteristisch). Die β-Benzyllävulinsäure ist, im Gegensatz zur β-Benzallävulinsäure, gegen kochende Aetzalkalien und verdünnte Schwefelsäure sehr beständig, auch ist sie, ebenfalls im Unterschied von der Benzallävulinsäure, unter vermindertem Druck fast ganz unverändert flüchtig (bei 40 mm Druck liegt ihr Siedepunkt bei 230—235°). Bei gewöhnlichem Druck destillirt,

giebt die Säure unter Wasserabspaltung β-Benzylangelikalacton. Durch Reduction mit viel Natriumamalgam in alkalischer concentrirter Lösung geht die β-Benzyllävulinsäure in β-Benzyloxyvaleriansäure über, die sich beim Ansäuern in β-Benzylvalerolacton verwandelt.

δ-Benzyllävulinsäure, $C_{12}H_{14}O_3 = 205,5$.

$$
\begin{array}{l}
C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2 \\
\qquad\qquad\quad | \\
\qquad\qquad\quad CO \\
\qquad\qquad\quad | \\
\qquad\qquad\quad CH_2 \\
\qquad\qquad\quad | \\
\qquad\qquad\quad CH_2 \\
\qquad\qquad\quad | \\
\qquad\qquad\quad COOH
\end{array}
$$

Litteratur: H. Erdmann, Liebig's Ann. 1889, **254**, 202; F. Henke, Inaug.-Dissertation, Halle a. S. 1891, S. 13.

Ausgangsmaterialien: δ-Benzallävulinsäure (S. 260); 10%iges Natriumamalgam (Erdmann, Anleitung, S. 1).

Darstellung.

50 g δ-Benzallävulinsäure werden in 300 ccm heissen Wassers suspendirt und in einem starkwandigen, mindestens 1 l fassenden Kolben auf dem Wasserbade 4—5 Stunden lang mit 10%igem Natriumamalgam behandelt. Man trägt ziemlich rasch in grossen Portionen 560 g Amalgam ein und sorgt durch wiederholten Zusatz von verdünnter Salzsäure (ein Gemisch von 250 ccm concentrirter Säure mit 250 ccm Wasser) dafür, dass die Flüssigkeit stets sauer bleibt und die entstehenden organischen Natronsalze zersetzt werden. Nach Beendigung der Reduction wird die Flüssigkeit mit gepulverter krystallisirter Soda in der Kälte bis zur alkalischen Reaction versetzt, vom Quecksilber getrennt, einmal mit Aether ausgeschüttelt, um eine kleine Menge nebenbei entstandenen Lactons wegzunehmen, und mit Schwefelsäure versetzt. Die Säure fällt zuerst ölig aus, erstarrt aber sehr rasch krystallinisch. Das Rohprodukt beträgt 50 g. Dasselbe schmilzt bei 78—84°. Gereinigt wird die Säure durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder Wasser.

Vorgang.

$$
C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH + 2H \\
= C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH.
$$

Die Reduction der δ-Benzallävulinsäure erfolgt bedeutend rascher als die der β-Säure. Lässt man die Einwirkung des Amalgams zu langsam vor sich gehen oder wendet man ein schwächeres Amalgam an, so ist die Ausbeute quantitativ wie qualitativ geringer, das Reactionsprodukt ist mit einer über 200° schmelzenden Säure verunreinigt, auch bildet sich mehr δ-Benzylvalerolacton.

Prüfung.

δ-Benzyllävulinsäure bilde lange glänzende Nadeln, die bei 89° schmelzen.

Die Säure ist in Alkohol, Chloroform leicht löslich, in Schwefelkohlenstoff und kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heissem. Durch kochende Natronlauge wird sie im Unterschiede von der β-Benzyllävulinsäure unter Freiwerden von Benzaldehyd gespalten, gegen kochende verdünnte Schwefelsäure ist sie beständig; in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit rothgelber Farbe auf, ohne die Farbe bei mehrtägigem Stehen, wie es die isomere β-Säure thut, zu ändern.

IV. Säureanhydride und Chloride.

Chlorkohlenoxyd, $COCl_2 = 98,7$.

Synonyma: Phosgen, Carbonylchlorid, Kohlenoxychlorid (Dichlormethanal).

Litteratur: Davy, Phil. Trans. **1812**, 144; A. W. Hofmann, Liebig's Ann. 1849, **70**, 139; Wilm u. Wischin, Liebig's Ann. 1868, **147**, 150; Schützenberger, Compt. rend. 1868, **66**, 747; 1869, **69**, 352; Liebig's Ann. 1870, **154**, 375; Emmerling u. Lengyel, Berichte 1869, **2**, 546; Liebig's Ann. 1870, Suppl.-Band **7**, 101; Paternò, Jahresber. **1878**, 229; H. Erdmann, Berichte 1893, **26**, 1993; vgl. auch Friedländer, Theerfarbenfabrikation I, 71.

Ausgangsmaterialien: Tetrachlorkohlenstoff; rauchende Schwefelsäure von 80 % Anhydrid.

Requisiten: Ein Kugelkühler; eine Hofmann'sche Vorlage; Kältemischung.

Darstellung.

100 ccm Tetrachlorkohlenstoff werden in einem Rundkolben *K* von 300 ccm Inhalt im kochenden Wasserbade zum lebhaften Sieden erhitzt und aus einem Tropftrichter *T* mit zur Spitze ausgezogenem Hals 120 ccm 80 %ige rauchende Schwefelsäure in der durch beistehende Zeichnung (s. Fig. 39) erläuterten Weise so zugegeben, dass jeder Tropfen des Anhydrids zuerst in dem senkrecht stehenden Kugelkühler mit den aufsteigenden Dämpfen des Tetrachlorids in innige Berührung gelangt und dann erst in das Siedegefäss herabfällt. Das in regelmässigem Strome entwickelte Phosgen wird in einer ganz aus Glas geblasenen Waschflasche *W* mit wenig[1] concentrirter Schwefelsäure gewaschen, um die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid und Pyrosulfurylchlorid zurückzuhalten, und in einer mit Kältemischung umgebenen Hofmann'schen Vorlage *H* (S. 17) verdichtet. Die Waschflasche erwärmt sich leicht etwas, so dass man

[1] Eine hohe Schicht Säure würde Druck im Apparat erzeugen und das Zufliessen des Anhydrids dadurch verhindern.

sie zweckmässig in ein Becherglas mit kaltem Wasser einstellt. Bei den Verbindungen muss Glas an Glas stossen; die Dichtungen stellt man am besten nur durch Gummischlauchstücke her.

Fig. 39. Apparat zur Darstellung des Phosgens.

Das Phosgen verdichtet sich sehr leicht, da es mit keinerlei anderen Gasen verunreinigt ist. Die Ausbeute an rohem Kohlenoxychlorid entspricht 90 % der Theorie. Man rectificirt das Destillat, indem man das Siedegefäss mit der Hand erwärmt, das gasförmige Phosgen nochmals durch Schwefelsäure streichen lässt und in einer Kältemischung condensirt. Ein wenig Tetrachlorkohlenstoff und Pyrosulfurylchlorid, die das rohe Phosgen verunreinigen, bleiben bei der Rectification zurück.

Vorgang.

$$CCl_4 + 2\,SO_3 = COCl_2 + S_2O_5Cl_2.$$

Als Rückstand von der Phosgendarstellung bleibt eine bräunliche Flüssigkeit, welche aus Pyrosulfurylchlorid und Chlorsulfonsäure[1] besteht, bei 130—150° siedet und ein gutes Sulfurirungsmittel ist.

Prüfung.

Chlorkohlenoxyd verdichtet sich bei niedriger Temperatur zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die bei + 8° siedet und bei 0° das spec. Gew. 1,432 hat. Das Gas hat einen eigenthümlichen, unangenehm erstickenden Geruch; von heissem Wasser wird es rasch in Salzsäure und Kohlendioxyd zerlegt. Es ist sehr leicht löslich in Eisessig, Benzol und den meisten Kohlenwasserstoffen; in absolutem Alkohol löst es sich unter Bildung von Chlorameisensäureester $Cl.COOC_2H_5$. Metalle (z. B. Kalium, Zink, Zinn, Arsen, Antimon) entziehen bei höherer Temperatur dem Chlorkohlenoxyd das Chlor. Mit Phenol verbindet es sich zu kohlensaurem Phenylester (S. 303).

Propionylchlorid, $C_3H_5OCl = 92{,}2$

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}COCl$.

Synonymon: Propionsäurechlorid.

Litteratur: Sestini, Bulletin 1869, **11**, 470; Brühl, Liebig's Ann. 1880, **203**, 14.

Wegen der ähnlichen Siedepunkte von Phosphortrichlorid (76°) und Propionylchlorid (80°) kann bei der Darstellung von Propionylchlorid Phosphortrichlorid keine Verwendung finden. Wir beschreiben nachstehend die Darstellung aus der freien Säure mit Phosphorpentachlorid, bei der man zwar sehr viel Pentachlorid verbraucht, aber dafür reichliche Mengen des im Laboratorium meist sehr gut verwendbaren Phosphoroxychlorids als Nebenprodukt gewinnt. Besitzt man grössere Mengen von Phosphoroxychlorid, so kann man auch dieses für die Darstellung von Propionylchlorid verwerthen, indem man es auf geschmolzenes und gepulvertes Natriumpropionat (2 Moleküle) einwirken lässt.

Ausgangsmaterialien: Propionsäure, Phosphorpentachlorid.

Darstellung.

Ein mit einem Kugelkühler versehener Kolben wird mit 1 kg Phosphorpentachlorid beschickt und hierzu durch den Kühler 300 g Propionsäure allmählich in kleinen Portionen gegeben. Hierbei tritt Salzsäureentwickelung ein, welche man schliesslich durch gelindes Erhitzen des Kolbens im Wasserbade befördert.

---

[1] Entstanden durch Einwirkung des Pyrosulfurylchlorids auf Schwefelsäure:

$$S_2O_5Cl_2 + H_2SO_4 = 2\,ClSO_3H + SO_3.$$

Nach dem Aufhören der Gasentwickelung entfernt man den Kühler, setzt einen Glasperlenaufsatz mit Thermometer auf den Hals des Kolbens und destillirt mit abwärts gerichtetem Kühler. Das gebildete Propionylchlorid geht bei etwa 80° über und kann durch nochmaliges Fractioniren absolut rein erhalten werden. Bei weiterem Erhitzen des Destillationsrückstandes wird reines Phosphoroxychlorid vom Siedepunkt 107° als Nebenprodukt erhalten.

Vorgang.

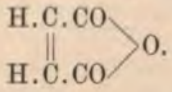
$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}COOH + PCl_5 = CH_3\text{-}CH_2\text{-}COCl + HCl + POCl_3.$$

Prüfung.

Propionylchlorid bilde eine farblose, flüchtige, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit vom Siedepunkt 80° und vom spec. Gew. 1,0646 bei 20°.

Bei der Behandlung mit wasserfreiem Eisenchlorid geht das Propionylchlorid in Diäthylketon über (s. S. 166).

Maleïnsäureanhydrid, $C_4H_2O_3 = 97{,}8$.



Litteratur: Anschütz, Berichte 1877, **10**, 1881; 1879, **12**, 2281; 1881, **14**, 2792; 1882, **15**, 640; Volhard, Liebig's Ann. 1887, **242**, 150; 1892, **268**, 255; Tanater, Liebig's Ann. 1893, **273**, 31.

Ausgangsmaterialien: Fumarsäure; Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid oder Phosphorsäureanhydrid.

Darstellung I.

Man beschickt eine Retorte mit 350 g Fumarsäure, giebt 210 g zerriebenes Phosphorpentachlorid hinzu und mischt beide Substanzen durch Umschütteln mit einander. Nun verbindet man die Retorte mit einem Rückflusskühler und erhitzt, zunächst langsam und unter öfterem tüchtigem Durchschütteln, um das Verkohlen der Mischung zu verhindern, bis die Entwickelung von Chlorwasserstoff aufhört. Dann destillirt man das Maleïnsäureanhydrid aus der Retorte ab.

Darstellung II.

Bequemer als mittelst Phosphorpentachlorid erhält man das Maleïnsäureanhydrid durch Hülfe von Phosphoroxychlorid. Man übergiesst in einer Retorte 350 g Fumarsäure mit 230 g Phosphor-

oxychlorid und verfährt wie bei der ersten Darstellung. Sollte das Maleïnsäureanhydrid nicht ganz frei von Phosphoroxychlorid übergegangen sein, so ist es davon durch nochmalige Destillation leicht zu befreien. Die Ausbeute beträgt bei beiden Darstellungen ca. 240 g.

Sofort halogenfrei und ebenfalls in guter Ausbeute erhält man das Maleïnsäureanhydrid, wenn man Fumarsäure mit dem gleichen Volumen Phosphorpentoxyd digerirt und destillirt.

Vorgang.

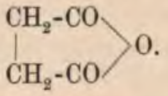
ad I: $3C_4H_4O_4 + PCl_5 = 3C_4H_2O_3 + PO_3H + 5HCl.$

ad II: $2C_4H_4O_4 + POCl_3 = 2C_4H_4O_3 + PO_3H + 3HCl.$

Prüfung.

Maleïnsäureanhydrid krystallisirt in Nadeln, die bei 53° schmelzen und bei 202° sieden. Es ist schwer löslich in Ligroïn, leicht in Aceton oder Chloroform; auch wasserfreier Aether, aus dem es in schönen Nadeln anschiesst, nimmt es in reichlicher Menge auf. Nadeln von beträchtlicher Grösse erhält man aus geschmolzenem Anhydrid, wenn man den noch flüssigen Theil von dem bereits erstarrten abgiesst. Maleïnsäureanhydrid, mit Wasser erwärmt, schmilzt zuerst unter Wasser und löst sich dann allmählich, indem es in Maleïnsäure übergeht.

Bernsteinsäureanhydrid, $C_4H_4O_3 = 100,8.$



Litteratur: D'Arcet, Ann. chim. phys. 1835, [2] **58**, 282; Gehrhardt u. Chiozza, Liebig's Ann. 1853, **87**, 293; Heintz, Jahresber. **1859**, 279; Kraut, Liebig's Ann. 1866, **137**, 254; Anschütz, Berichte 1877, **10**, 1883; Möller, Journ. prakt. Chem. 1880, [2] **22**, 194; Anschütz, Liebig's Ann. 1884, **226**, 8; Schulz, Berichte 1885, **18**, 2459; Volhard, Liebig's Ann. 1887, **242**, 150; 1889, **253**, 209.

I. Darstellung aus Bernsteinsäure.

Ausgangsmaterialien: Bernsteinsäure, Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentachlorid.

Man beschickt eine Retorte mit 1 kg bei 100° getrockneter Bernsteinsäure, giebt 650 g Phosphoroxychlorid zu und erhitzt unter Rückfluss in einem Oelbade bei 100—120°, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht. Man entfernt nun den Kühler und destillirt auf freier Flamme. Sobald eine Probe des Destillates beim Ab-

kühlen sofort und vollständig erstarrt, wechselt man die Vorlage und erhält das Bernsteinsäureanhydrid sofort fast rein und weiss; die Ausbeute beträgt ca. 800 g.

Ebenso bequem erhält man Bernsteinsäureanhydrid durch Erhitzen von Bernsteinsäure mit Phosphorpentachlorid. Man reibt in einer tiefen Porcellanschale 1 kg Phosphorpentachlorid mit 570 g trockener Bernsteinsäure zusammen, giesst die flüssig gewordene Masse in eine mit 1140 g gepulverter Bernsteinsäure beschickte Retorte und erhitzt bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwickelung unter Rückfluss. Dann destillirt man, bis eine Probe des Destillates beim Abkühlen vollständig erstarrt; beim weiteren Erhitzen geht dann das Anhydrid sofort fast rein und weiss über. Die Ausbeute ist auch bei diesem Verfahren fast die theoretische — ca. 1460 g. Aus roher Säure erhält man natürlich entsprechend weniger Anhydrid.

II. Darstellung
aus Rückständen von Acetondiessigsäuredilacton.

Ausgangsmaterialien: Die in Chloroform unlöslichen Theile der durch Erhitzen von roher Bernsteinsäure erhaltenen Schmelze (siehe Darstellung von Acetondiessigsäuredilacton S. 314).

Der in Chloroform unlösliche Theil der Schmelze, sowie die beim Erkalten der Chloroformauszüge auskrystallisirten Portionen von der Darstellung des Acetondiessigsäuredilactons werden in eine beschlagene Retorte gegeben und auf freier Flamme möglichst rasch destillirt. Man unterbricht die Destillation erst, wenn das Uebergehende stark gefärbt erscheint. Es destillirt ziemlich reines Bernsteinsäureanhydrid vom Schmelzpunkt 116—125°, welches man zur Reinigung aus Chloroform oder Essigsäureanhydrid umkrystallisiren kann. Aus 1 kg roher Bernsteinsäure erhält man nach diesem Verfahren neben der Acetondiessigsäure ca. 250—290 g Anhydrid.

Vorgang.

ad I: $$2\,C_4H_6O_4 + POCl_3 = 2\,C_4H_4O_3 + PO_3H + 3\,HCl.$$
$$3\,C_4H_6O_4 + PCl_5 = 3\,C_4H_4O_3 + PO_3H + 5\,HCl.$$
ad II: $$C_4H_6O_4 = C_4H_4O_3 + H_2O.$$

Prüfung.

Bernsteinsäureanhydrid krystallisirt in langen Nadeln, die bei 116,5° schmelzen und unter Normaldruck bei 261° sieden. In Aether ist es sehr wenig löslich, schwer in Chloroform. Aus absolutem Alkohol krystallisirt es unverändert aus, geht aber bei längerem Kochen mit absolutem Alkohol in Bernsteinsäureäthylester über. Aus Essigsäureanhydrid kommt es in besonders schönen Krystallen.

Aethoxalylchlorid, $C_4H_5O_3Cl = 136,1$.

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CO.Cl \end{array}$$

Litteratur: Henry, Berichte 1871, **4**, 599; v. Richter, Berichte 1877, **10**, 2228; Claisen u. Morley, Berichte 1878, **11**, 1596; v. Stojentin, Journ. prakt. Chem. 1885, [2] **32**, 2.

Die unter I und II nachstehend beschriebenen Methoden bedingen eine Trennung des Aethoxalylchlorids vom beigemengten Phosphoroxychlorid, die aber mit Hülfe eines Linnemann'schen Dephlegmators unschwer gelingt, da die Siedepunkte der beiden Körper um 25° aus einander liegen.

I. Darstellung aus äthoxalsaurem Kalium.

Ausgangsmaterialien: Aethoxalsaures Kalium (siehe unten), Phosphoroxychlorid.

Requisiten: Ein Oelbad, ein Apparat zur Vacuumdestillation.

Man übergiesst in einer kleinen Retorte 300 g bei 100° getrocknetes äthoxalsaures Kalium unter Umschütteln mit 160 g Phosphoroxychlorid. Es tritt sogleich lebhafte Reaction unter starker Erwärmung ein; man erhitzt nun die Retorte in einem Oelbade mit eingesenktem Thermometer auf 125—140°. Bei dieser Temperatur geht das gebildete Aethoxalylchlorid vollständig über; man reinigt es durch mehrmalige Destillation.

Vorgang.

$$2\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ COOK \end{array} + POCl_3 = 2\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ COCl \end{array} + KPO_3 + KCl.$$

II. Darstellung aus Oxalester.

Ausgangsmaterialien: Oxalsäureäthylester, Phosphorpentachlorid.

Man erhitzt in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben 150 g Oxalsäureäthylester mit 220 g Phosphorpentachlorid im Oelbade auf 200°. An das obere Ende des Kühlers schliesst sich ein knieförmig gebogenes Rohr an, welches in einer Schale unter etwas Wasser endet, so dass man die bei der Reaction auftretende Entwickelung an den durch das Wasser entweichenden Gasblasen controlliren kann. Das entweichende Chloräthyl wird nach S. 36 gereinigt und condensirt. Sobald die Gasentwickelung vorüber ist, was bei Anwendung obiger Mengen nach etwa 10 Stunden der Fall ist, lässt man das Bad etwas erkalten, kehrt den Kühler um, destillirt zunächst das gebildete Phosphoroxychlorid ab und fractionirt die von 130° an übergehende Flüssigkeit mehrere Male. Aus dem

zuerst übergegangenen Phosphoroxychlorid kann man durch öfteres Rectificiren noch beträchtliche Mengen von Aethoxalylchlorid gewinnen. Die Ausbeute ist eine sehr gute. Man bewahrt das Präparat in gut getrockneten, bis an den Hals gefüllten kleinen Flaschen von etwa 60 g Inhalt auf, deren Stopfen man mit Paraffin verschliesst und mit Blase verbindet.

Vorgang.

$$\begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + PCl_5 = \begin{array}{l} CCl_2.OC_2H_5 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + POCl_3.$$

Dichlorglycolsäurediäthylester.

Dieser Dichlorglycolsäurediäthylester (s. S. 286) zerfällt beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck auf höhere Temperatur in Aethoxalylchlorid und Chloräthyl:

$$\begin{array}{l} CCl_2.OC_2H_5 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} C.OCl \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + C_2H_5Cl.$$

III. Darstellung aus Dichlorglycolester.

Ausgangsmaterial: Roher Dichlorglycolsäurediäthylester (S. 286).

Man digerirt in einer Retorte unter Rückfluss 150 g rohen, vom Phosphoroxychlorid möglichst befreiten Dichlorglycolsäurediäthylester (s. S. 286) 2 Stunden lang in einem auf 200° erhitzten Oelbade. Das durch den Kühler entweichende Chloräthyl wird nach S. 136 gereinigt und condensirt. Nach Beendigung der Gasentwickelung kehrt man den Kühler um und destillirt auf freiem Feuer das Aethoxalylchlorid ab, welches man durch nochmalige Rectification reinigt.

Vorgang.

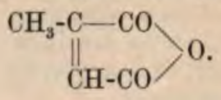
Siehe Vorgang II.

Das Verfahren unterscheidet sich von dem unter II beschriebenen nur dadurch, dass der als Zwischenprodukt entstehende Dichloräthylglycolsäureester zuerst isolirt wird, ehe man ihn der Zersetzung unterwirft.

Prüfung.

Aethoxalylchlorid bilde eine farblose, leicht bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit von erstickendem Geruch, die unter Normaldruck bei 135—136° siede (bei 10 mm Druck liegt der Siedepunkt bei 30° [Anschütz]). Das spec. Gew. bei 20° sei 1,222. Vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt ist es lange haltbar.

Citraconsäureanhydrid, $C_5H_4O_3 = 111,7$.



Litteratur: Lassaigne, Ann. chim. phys. 1822, [2] **21**, 100; Crasso, Liebig's Ann. 1840, **34**, 68; Wilm, Liebig's Ann. 1867, **141**, 28; Anschütz, Berichte 1880, **13**, 1541; 1881, **14**, 2788; Kekulé, Lehrbuch der organischen Chemie II, 319.

Ausgangsmaterial: Käufliche Citronensäure.

Requisiten: Kleine Glasretorten.

Darstellung.

1 kg krystallisirte Citronensäure wird in einer Nickelschale auf dem Gasofen geschmolzen und so lange erhitzt, bis die Temperatur 150° beträgt. Dann vertheilt man die geschmolzene Säure in 4—5 Glasretorten von ½ l Inhalt und destillirt aus diesen mit der vollen Flamme eines grossen Dessauer Brenners (Fig. 2, S. 4) so rasch als möglich. Die Dämpfe werden durch ein weites Luftkühlrohr von 2 m Länge geführt und dann das Destillat in einem Zweiliterkolben gesammelt. Letzterer wird mit fliessendem Wasser gekühlt. Nach jeder Destillation entleert man die Vorlage. Das Oel erstarrt allmählich.

Die vereinigten Oelmengen werden im luftverdünnten Raum aus einem Kolben mit Glasperlenaufsatz zwei Mal fractionirt.

Bei einem Druck von 130 mm geht das Citraconsäureanhydrid zwischen 160 und 170° über.

Vorgang.

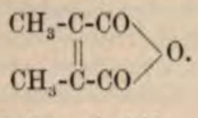
Wird Citronensäure erhitzt, so verliert sie zuerst ihr Krystallwasser und geht dann unter Wasserabspaltung in Aconitsäure über. Bei rascher Destillation zerfällt letztere in Itaconsäureanhydrid, Kohlensäure und Wasser. Bei längerer Einwirkung von Wärme geht Itaconsäureanhydrid in Citraconsäureanhydrid über. Diese Umwandlung ist bei zweimaliger Destillation unter 100—150 mm Druck bereits vollständig. Die in der Litteratur vorgeschriebene Destillation bei gewöhnlichem Luftdruck ist nicht zu empfehlen, weil dabei die Ausbeute durch Verharzung sehr verringert wird.

Prüfung.

Das Citraconsäureanhydrid bilde ein nur schwach gelblich gefärbtes Oel, welches in der Kältemischung zu bei + 7° schmelzenden Krystallen erstarrt. In Wasser löst es sich sehr leicht auf.

Löse 2 ccm Anhydrid in 2 ccm Wasser und lasse im Exsiccator verdunsten. Es krystallisirt Citraconsäure in vierseitigen Säulen vom Schmelzpunkt 82—83°.

Pyrocinchonsäureanhydrid, $C_6H_6O_3 = 125,7$.



Synonymon: Dimethylmaleïnsäureanhydrid.

Litteratur: Weidel u. Schmidt, Liebig's Ann. 1874, **173**, 107; Berichte 1879, **12**, 1151; Monatshefte 1882, **3**, 608; Roser, Berichte 1882, **15**, 293, 1318, 2013; Otto u. Beckurts, Berichte 1885, **18**, 829; Rach, Liebig's Ann. 1886, **234**, 44; Zelinsky u. Krapiwin, Berichte 1889, **22**, 653; Bischoff u. Voit, Berichte 1890, **23**, 646; Michael u. Tissot, Journ. prakt. Chem. 1892, [2] **46**, 300; Fittig u. Parker, Liebig's Ann. 1892, **267**, 204.

Am bequemsten erhält man Pyrocinchonsäure (neben Isocaprolacton) bei der Destillation der nicht krystallisirbaren Rückstände von der Darstellung der Terebinsäure (Darstellung II). Falls aber grössere Mengen solcher Rückstände nicht zur Verfügung stehen, wird man zu der Darstellung aus Brenztraubensäure greifen. Wir geben dieselbe nachfolgend in der von Fittig und Parker empfohlenen Form, bemerken jedoch, dass es sich empfehlen dürfte, anstatt des bernsteinsauren Natrons und Essigsäureanhydrids Bernsteinsäureanhydrid und wasserfreies essigsaures Natrium mit der Brenztraubensäure zu erhitzen.

I. Darstellung aus Brenztraubensäure.

Ausgangsmaterialien: Bernsteinsaures Natrium, Brenztraubensäure (S. 250); Essigsäureanhydrid.

Requisiten: Ein Oelbad, ein Apparat zur Wasserdampfdestillation.

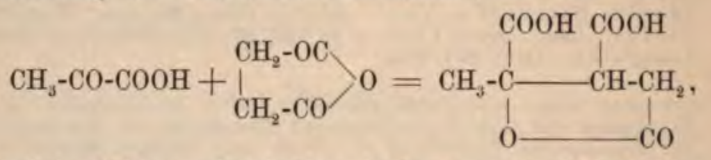
In einen Kolben von 1 l Inhalt, durch dessen Stopfen eine lange mit Chlorcalciumrohr versehene Steigröhre geht, bringt man je 92 g bei 140—145° getrocknetes bernsteinsaures Natrium mit einem Gemisch von 50 g frisch dargestellter Brenztraubensäure (Siedepunkt 165—169°) und 58 g Essigsäureanhydrid unter starkem Umschütteln zusammen, wobei sich die Masse ziemlich stark erhitzt. Man erwärmt nun langsam im Oelbade bis auf 110° und erhält längere Zeit auf dieser Temperatur. Nach etwa 2 Stunden färbt sich die breiartige Masse gelb und es beginnt eine allmählich lebhafter werdende Entwickelung von Kohlensäure, die etwa 20 bis 30 Stunden lang dauert. Während dieser Zeit färbt sich der Kolbeninhalt immer dunkler und wird schliesslich ganz schwarz. Sobald die Kohlensäureentwickelung aufgehört hat, übergiesst man das etwas erkaltete Reactionsprodukt mit warmem Wasser und unterwirft es der Destillation mit Dampf.

Im Destillat scheidet sich anfangs eine Menge kleiner glitzernder Krystalle ab, die man abfiltrirt. Man destillirt so lange mit Wasserdampf, bis das Destillat nur noch ganz schwach sauer reagirt, macht die gesammten wässerigen Destillate mit kohlensaurem Natrium alkalisch, dampft auf ein kleines Volumen ein und versetzt mit Salzsäure. Dabei scheidet sich ein dicker Krystallbrei aus;

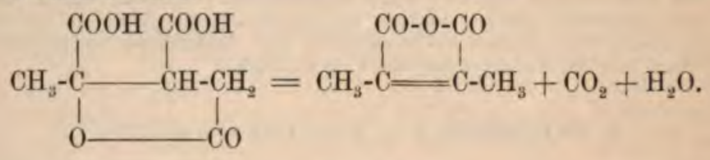
ohne diesen abzufiltriren schüttelt man das Ganze mit Aether aus und erhält nach dem Abdestilliren des Aethers eine dicke gelbliche Flüssigkeit, die zwar noch etwas Essigsäure enthält, aber auf Zusatz von wenig Wasser krystallinisch erstarrt. Man saugt die Krystalle ab und reinigt sie, zusammen mit der zuerst gewonnenen Portion, durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser.

Vorgang.

Brenztraubensäure und Bernsteinsäureanhydrid treten zusammen unter Bildung von Valerolactondicarbonsäure:



welche beim Erhitzen glatt in Pyrocinchonsäureanhydrid, Kohlensäure und Wasser zerfällt:



II. Darstellung

aus Rückständen von der Terebinsäurebereitung.

Ausgangsmaterialien: Die nicht krystallisirbaren Rückstände von der Darstellung der Terebinsäure (S. 333).

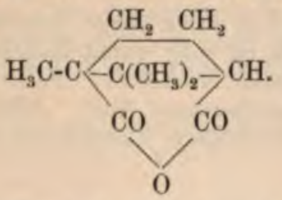
Die dicken gelben Mutterlaugen von der Darstellung der Terebinsäure werden aus einer Retorte destillirt, wobei sich das Destillat in zwei Schichten theilt. Man sättigt das Destillat mit saurem kohlensaurem Kalium, hebt die aufschwimmende, im wesentlichen aus Isocaprolacton bestehende Oelschicht ab und unterwirft die wässerige Lösung nach dem Versetzen mit überschüssiger Schwefelsäure der Destillation mit Wasserdampf. Das übergegangene Pyrocinchonsäureanhydrid wird abgesaugt und die noch in der Mutterlauge verbleibenden Antheile dadurch gewonnen, dass man die Lösung alkalisch macht, auf ein sehr kleines Volumen eindampft und durch Salzsäure fällt.

Prüfung.

Pyrocinchonsäureanhydrid bilde grosse, farblose dünne Blätter, die bei 96° schmelzen und bei 223° ohne Zersetzung sieden. Es ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol und in Aether, leicht auch in heissem, weniger löslich in kaltem Wasser. Die Lösung reagirt stark sauer und besitzt, ebenso wie die festen Krystalle, einen

starken, sehr charakteristischen, nicht gerade unangenehmen Geruch. Pyrocinchonsäureanhydrid sublimirt sehr leicht, schon beim Liegen an der Luft und ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. Mit Alkalien in Berührung geht das Pyrocinchonsäureanhydrid sofort in Salze der im freien Zustande nicht beständigen Pyrocinchonsäure über, die wässerige Lösung des Natronsalzes giebt mit Eisenchloridlösung eine dunkelrothe Färbung.

Camphersäureanhydrid, $C_{10}H_{14}O_3 = 169,6$.



Litteratur: Gerhardt u. Chiozza, Liebig's Ann. 1853, **87**, 294; Anschütz, Berichte 1877, **10**, 1881; Liebig's Ann. 1885, **229**, 1; Maissen, Jahresber. **1880**, 881; Reyher, Inaug.-Dissertation, Leipzig **1891**, 16; Brühl, Berichte 1893, **26**, 285; Königs, Berichte 1893, **26**, 817.

I. Darstellung mit Essigsäureanhydrid.

Ausgangsmaterialien: Camphersäure (S. 244), Essigsäureanhydrid, Chlorzink.

Man kocht 94 g Camphersäure mit 51 g Essigsäureanhydrid, worin man ein erbsengrosses Stückchen Chlorzink aufgelöst hat, unter Rückfluss. Nach zehnminutenlangem Kochen lässt man erkalten und wäscht die erstarrte Krystallmasse mit Wasser, kalter Sodalösung und wiederum mit Wasser. Man erhält 85 g Camphersäureanhydrid, das sofort den richtigen Schmelzpunkt 220° zeigt.

Aus siedendem absolutem Alkohol krystallisirt das Anhydrid vollkommen und in sehr schönen Nadeln aus.

II. Darstellung durch Erhitzen der Camphersäure.

Ausgangsmaterial: Camphersäure.

100 g Camphersäure werden in einer tubulirten Retorte unter Durchleiten eines langsamen Kohlensäurestromes so lange im Schmelzen erhalten, als noch Wassertropfen übergehen. Dann verstärkt man den Kohlensäurestrom, erhitzt zum lebhaften Sieden und fängt das flüssig übergehende Anhydrid in einer trockenen Vorlage auf. Die Krystallmasse löst man in wenig Chloroform, filtrirt von etwas unveränderter Camphersäure ab und krystallisirt das Anhydrid nach dem Verdunsten des Lösungsmittels aus absolutem Alkohol um.

Vorgang.

$$C_{10}H_{16}O_4 = C_{10}H_{14}O_3 + H_2O.$$

Zur Darstellung von Camphersäureanhydrid wird in der Litteratur auch das Behandeln von Camphersäure mit Acetylchlorid empfohlen. Da sich dabei aber Essigsäureanhydrid bildet und dieses nicht so leicht fortzuschaffen ist, erhält man leicht ein etwas unreines Reactionsprodukt; es verdient daher das Verfahren I, bei dem sich nur Essigsäure als Nebenprodukt bildet, zur Darstellung von solchen Anhydriden zweibasischer Säuren den Vorzug, welche so beständig sind, dass sie durch kurzes Waschen mit kaltem Wasser nicht merklich verändert werden.

Prüfung.

Camphersäureanhydrid bilde lange schneeweisse Nadeln, die bei 220° schmelzen. Es ist sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und noch leichter in Aether. Beim Kochen mit Wasser geht es langsam in Camphersäure über. Alkohole wirken nur in geschlossenen Gefässen bei höherer Temperatur auf das Anhydrid ein.

Bromcamphersäureanhydrid, $C_{10}H_{13}BrO_3 = 260{,}3$.

$$C_8H_{13}Br{<}^{CO}_{CO}{>}O.$$

Litteratur: Wreden, Liebig's Ann. 1872, **163**, 330; Rudzinski-Rudno Inaug.-Dissertation, Würzburg 1879; Reyher, Inaug.-Dissertation, Leipzig 1891; Rupe u. Maul, Berichte 1893, **26**, 1200.

Ausgangsmaterialien: Camphersäure (S. 244), destillirtes Phosphortribromid; Brom.

Darstellung.

Man beschickt einen grossen Fractionskolben mit 50 g gepulverter Camphersäure und befestigt in dem Hals des Kolbens mit Hülfe eines Stopfens von widerstandsfähigem Kautschuk[1] einen zur Spitze ausgezogenen, in seinem unteren Ende schwach gebogenen Tropftrichter. Statt eines Kautschukstopfens kann man auch einen Pfropf von Asbestschnur verwenden, den man mit Gypsbrei dichtet; nach dem Festwerden des Gypses lässt sich dann das Trichterrohr ganz leicht drehen, ohne dass der Verschluss undicht wird. Man giebt nun aus dem Tropftrichter 55 g destillirtes Phosphortribromid zu der voluminösen Camphersäure; indem man das Trichterrohr allmählich um seine Achse dreht und dabei den Kolben in geeigneter

[1] Es eignet sich dazu besonders der harte, stark mit indifferentem Material beschwerte Kautschuk.

Weise bewegt, gelingt es ganz leicht, die ganze Masse der Camphersäure mit dem Phosphortribromid zu tränken. In derselben Weise giebt man nun so viel Brom zu, bis die ganze Masse davon gleichmässig durchzogen ist. Wenn die erste stürmische Reaction vorüber ist, erwärmt man vorsichtig auf dem Wasserbade, bis die Bromwasserstoffentwickelung nachlässt, tränkt wieder mit Brom, erwärmt wieder und fährt so fort, bis (nach Verbrauch von etwa 30 ccm Brom) auf einen erneuten Bromzusatz keine oder fast keine Bromwasserstoffentwickelung mehr erfolgt; zum Schluss steigert man die Temperatur des Wasserbades bis zum Kochen, entfernt dann das überschüssige Brom durch Durchleiten von Luft und lässt bis zum nächsten Tage ruhig stehen. Die Bromirung nimmt etwa 6 bis 7 Stunden in Anspruch. Die Krystallmasse in dem Kolben zieht man mit wenig Aether aus, spült sie auf ein Saugfilter, saugt ab, spült mit Aether nach, wäscht auf dem Filter zur Entfernung der Metaphosphorsäure mit Wasser, bis das ablaufende Wasser nicht mehr sauer reagirt, trocknet bei etwa 100°, pulvert und behandelt nochmals mit Aether.

Das so erhaltene Bromcamphersäureanhydrid wird aus siedendem Chloroform umkrystallisirt, gepulvert, noch einmal mit Aether ausgewaschen, um auch die letzten Spuren von Verunreinigungen zu entfernen und dann zum zweiten Mal aus Chloroform umkrystallisirt. Beim Erkalten der Lösung scheidet es sich in prachtvollen, grossen, wasserklaren Prismen aus.

Man erhält so 90 g festes lufttrockenes Rohbromid und daraus 40 g ganz reines Bromcamphersäureanhydrid.

Vorgang.

Die von Wreden beim Erhitzen von Camphersäure und Camphersäureanhydrid mit Brom in zugeschmolzenen Röhren beobachteten Bromadditionsprodukte $C_{10}H_{16}O_4Br_2$ und $C_{10}H_{14}O_3Br_2$ treten nicht auf, wenn man nach der im Vorhergehenden beschriebenen Modification des Hell-Volhard'schen Bromirungsverfahrens arbeitet. Die Anwendung von destillirtem Phosphortribromid gewährt vor der des rothen Phosphors die grossen Vortheile, dass die Reaction viel gleichmässiger verläuft und das Camphersäureanhydrid vollkommen weiss und frei von den Verunreinigungen des amorphen Phosphors erhalten wird. Nur muss dabei für eine möglichst gute Mischung der Materialien gesorgt werden und es darf nicht schon von vornherein ein grosser Ueberschuss von Brom zugegeben werden, weil dadurch die Ausbeute bedeutend verringert wird.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$C_8H_{14}(COOH)_2 + Br_2 - H_2O = C_8H_{13}Br{<}^{CO}_{CO}{>}O + HBr.$$

Prüfung.

Bromcamphersäureanhydrid bildet grosse, derbe Krystalle, die bei 214° schmelzen. In Aether ist es fast unlöslich, aus 95%igem

Alkohol krystallisirt es unter theilweiser Zersetzung in kurzen feinen Nadeln. Beim Kochen mit Wasser geht das Bromcamphersäureanhydrid in Camphansäure $C_{10}H_{14}O_4$ (S. 338) über. Mit gewissen Basen, z. B. Anilin, Paratoluidin, Phenylhydrazin, Piperidin, setzt sich das Bromcamphersäureanhydrid leicht, theilweise unter heftiger Reaction zu gut krystallisirenden Körpern um.

Benzoylhyperoxyd, $(C_6H_5CO)_2O_2 = 241,4$.

Litteratur: Brodie, Jahresber. **1863**, 316; Lippmann, Monatshefte 1884, **5**, 562; 1886, **7**, 522.

Ausgangsmaterialien: Benzoylchlorid, Baryumsuperoxydhydrat.

Darstellung.

112 g Benzoylchlorid werden mit 600 ccm Wasser im Erlenmeyer-Kolben übergossen. Dazu giebt man 128 g Baryumsuperoxydhydrat[1] und schüttelt gut durch. Am andern Tage saugt man ab, wäscht mit Wasser und extrahirt den Rückstand mit 500 bis 600 ccm warmen Aethers. Den ätherischen Auszug wäscht man mit Natronlauge und Wasser. Bei freiwilliger Verdunstung des Aethers erhält man das Hyperoxyd in sehr schönen grossen rhombischen Krystallen, die man mit etwas kaltem Aether wäscht und dann einige Tage über Natronkalk stehen lässt, um die letzten Spuren anhängenden Benzoylchlorids zu entfernen. Ausbeute 48 g ganz reines Produkt.

Vorgang.

$$2\,C_6H_5COCl + BaO_2 = (C_6H_5CO)_2O_2 + BaCl_2.$$

Prüfung.

Benzoylhyperoxyd bilde rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 103,5°, die beim Erhitzen verpuffen.

[1] Darstellung siehe Bd. I, S. 377. Wahrscheinlich wird sich auch Natriumsuperoxyd verwenden lassen. Vgl. auch v. Pechmann und Vanino, Berichte 1894, **27**, 1510.

V. Einfache Carbonsäureester.

Ameisensäureäthylester, $C_3H_6O_2 = 73,8$.

$H\text{-}COOC_2H_5$.

Litteratur: Döbereiner, Liebig's Ann. 1832, **3**, 145; Wöhler, Liebig's Ann. 1840, **35**, 238; Kopp, Liebig's Ann. 1845, **55**, 180; Pierre, Liebig's Ann. 1845, **56**, 147; Lorin, Bulletin 1866, **5**, 12; Stinde, Dingler's Polytechnisches Journal 1866, **181**, 402.

Mit Ausnahme der unten unter II beschriebenen Methode, welche ein ganz rohes, nur für Parfümzwecke geeignetes Aethylformiat liefert, geben die bisher veröffentlichten Vorschriften sehr schlechte Ausbeuten. Wir empfehlen daher das nachstehend unter I beschriebene Verfahren, welches der ausgezeichneten Methode zur Darstellung des Bromäthyls (S. 37) nachgebildet ist.

I. Darstellung.

Ausgangsmaterialien: Käufliche Ameisensäure (ca. 50 %ig), Krystallsoda.

1 kg käufliche 50 %ige Ameisensäure (spec. Gew. 1,12) wird in einer geräumigen Schale mit ca. 1400 g Krystallsoda neutralisirt, die Lösung auf ein kleines Volumen eingedampft und dann in einer geräumigen Nickelschale auf den freien Flammen eines Gasofens unter Umrühren mit einem Thermometer weiter erhitzt, bis die Schmelze keine Blasen mehr wirft und die Temperatur auf 200° gestiegen ist. Man erhält 700 g Formiat. Während das Salz erkaltet, giebt man in einer Schale 1500 ccm englische Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,835 zu 1500 ccm 96 %igem Alkohol unter Umrühren schnell zu. Die erkaltete Mischung giebt man zu dem entwässerten ameisensauren Salze, das man noch warm zerrieben und in einem Kolben von etwa 5 l Inhalt gegeben hat. Den Kolben verschliesst man mit einem dreifach durchbohrten Kork, der ein Steigrohr, ein Thermometer und ein kurzes, zu einem langen Kühler führendes Knierohr enthält. Die Reaction wird durch langsames Erhitzen auf dem Gasofen eingeleitet, verläuft bei ziemlich niederer Temperatur, doch darf nicht höher als 125° erhitzt werden, weil sich sonst gleichzeitig

Aethyläther entwickelt. Das Destillat wird vorsichtig mit festem kohlensaurem Kali geschüttelt, bis es neutral reagirt, und dann fractionirt destillirt.

Vorgang.

$$H.COOH + C_2H_5OH = H.COOC_2H_5 + H_2O.$$

II. Darstellung.

Ausgangsmaterialien: Stärke, gepulverter Braunstein.

Man mischt 450 g Stärke mit 1½ kg gepulvertem Braunstein, giebt die Mischung in einen mit Kühler verbundenen Kolben von 5—6 l Inhalt und giesst eine abgekühlte Mischung von 760 ccm englischer Schwefelsäure mit 250 ccm Wasser und 750 g Alkohol von 85° Tralles-Volumprocenten (spec. Gew. 0,8488) hinzu. Zur Einleitung der Reaction genügt es, den Kolbeninhalt auf den freien Flammen eines Gasofens zu erwärmen, bis die Destillation eben beginnt, dann ist jedoch jede weitere Zufuhr von Wärme unnöthig und kann sogar leicht das Ueberschäumen der Masse veranlassen. Der erste Theil des Destillates, etwa 50 ccm, besteht zum grössten Theil aus unverändertem Alkohol; erst ein aromatischer, scharfer, an Arak erinnernder Geruch sowie ölige Streifen, welche in der Vorlage auftreten, zeigen den Anfang der eigentlichen Aetherbildung an. Sobald die Destillation des Esters schwächer zu werden beginnt, erhitzt man abermals und erhält als Nachlauf noch ziemlich bedeutende Mengen eines Destillates, welches aber schon freie Ameisensäure enthält.

Aus dem freiwillig, ohne äussere Wärmezufuhr erhaltenen Destillat gewinnt man den Ameisensäureäthylester durch fractionirte Destillation.

Vorgang.

Das Kohlehydrat wird im Wesentlichen zu Ameisensäure oxydirt, welche im Entstehungszustand mit dem Alkohol zusammentritt.

Prüfung.

Ameisensäureäthylester bilde eine farblose, neutral reagirende Flüssigkeit von durchdringend ätherischem Geruch und frischem, gewürzigem Geschmack, welche bei 54° siede und bei 0° das spec. Gew. 0,9445 zeige.

Ameisensäureallylester, $C_4H_6O_2 = 85,8$.

$H.COO.C_3H_5$.

Litteratur: Tollens, Zeitschr. f. Chem. **1866**, 518; **1868**, 441.

Ausgangsmaterial: Rückstände von der Ameisensäuredarstellung.

Darstellung.

Der bei der Darstellung der Ameisensäure nach Berthelot (s. S. 206) in der Retorte verbleibende Rückstand wird auf freier Flamme nach Entfernung des Thermometers rasch destillirt, wobei sich das Destillat in zwei Schichten theilt. Man hebt das auf dem Wasser schwimmende Allylformiat ab, wäscht es mit Wasser und verdünnter Sodalösung bis zum Verschwinden der sauren Reaction, trocknet mit Chlorcalcium und destillirt. Durch abermaliges Destilliren der von 80—85° übergehenden Fraction erhält man den reinen Ester.

Vorgang.

Ameisensäure und Allylalkohol vereinigen sich unter Abscheidung von Wasser zu Ameisensäureallylester.

Prüfung.

Der Ester bilde eine hellgelbe Flüssigkeit von scharf senfartigem Geruch, er siede unter Normaldruck bei 82—83° und zeige das spec. Gew. 0,9322 bei 17,5°. In Chloroformlösung entfärbe er zwei Atome Brom.

Methyloxalat, $C_4H_6O_4 = 117,7$.

$COO.CH_3$
|
$COO.CH_3$

Litteratur: Erlenmeyer, Jahresber. **1874**, 572; N. Rep. Pharm. **23**, 684.

Die in der Litteratur angegebenen Verfahren sind nicht empfehlenswerth. Die Schwierigkeit, eine gute Ausbeute an den Estern der Oxalsäure zu erzielen, liegt einzig und allein in dem Umstande, dass sich die Ester beim Verdünnen der sauren Flüssigkeit sehr leicht wieder verseifen, was durch gute Kühlung verhindert werden muss.

Ausgangsmaterialien: Methylalkohol, Oxalsäure, entwässert.

Requisiten: Ein Salzsäureentwickelungsapparat (S. 22).

Darstellung.

In ein Gemisch von 252 ccm Methylalkohol mit 200 g entwässerter Oxalsäure leitet man Salzsäuregas im starken Strom ein, kühlt die heiss gewordene Mischung in Eiswasser auf 0° ab, setzt das Einleiten des Gases bei dieser Temperatur bis zur Sättigung fort und lässt dann über Nacht stehen. Nun trägt man das Reactionsprodukt in eine Mischung von gepulvertem Eis und fein gepulverter Krystallsoda mit der Vorsicht ein, dass die Masse stets kalt und alkalisch bleibt, saugt den in fester Form abgeschiedenen Ester ab, trocknet ihn und krystallisirt aus Ligroïn um.

Vorgang.

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2\,CH_3OH = \begin{matrix} COOCH_3 \\ | \\ COOCH_3 \end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Prüfung.

Der Ester bilde monokline Tafeln vom Schmelzpunkt 54°, siede bei 163,3° und habe bei 54° das spec. Gew. 1,148.

β-Oxyacrylsäureäthylester, $C_5H_8O_3 = 115,7$.

$CH(OH){=}CH\text{-}COOC_2H_5$.

Synonymon: Formylessigester.

Litteratur: Wislicenus, Berichte 1887, **20**, 2931; v. Pechmann, Berichte, 1892, **25**, 1049.

Ausgangsmaterialien: Ameisensäureester (S. 281); Essigester; metallisches Natrium.

Darstellung.

Man übergiesst in einem Kolben 23 g fein zerschnittenes Natrium mit 300 g absolutem Aether und lässt dazu ein Gemisch von 75 g Ameisensäureäthylester mit 90 g Essigsäureäthylester langsam zutropfen. Es entwickelt sich Wasserstoff und es scheidet sich eine gelbe Masse, ein Gemisch von Natriumverbindungen verschiedener Ester aus. Nach 48stündigem Stehen in der Kälte saugt man das ausgeschiedene Produkt über Flanell und Papier ab, trocknet es auf Thontellern und laugt es nach dem Zerreiben mit Aether aus.

Um die auf diese Weise rein dargestellte Natriumverbindung des Formylessigesters in den freien Ester überzuführen, löst man in Wasser, überschichtet die klare wässerige Lösung mit Aether und

säuert unter fortwährendem Umschütteln mit verdünnter Schwefelsäure an. Man trennt die ätherische Lösung im Scheidetrichter vom Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und destillirt den Aether bei niederer Temperatur ab. Es hinterbleibt β-Oxyacrylsäureester.

Vorgang.

$$HCOOC_2H_5 + CH_3COOC_2H_5 + Na = CHO.CHNa.COOC_2H_4 + C_2H_5OH + H.$$

Der so in Form seiner Natriumverbindung erhaltene Ester des Halbaldehyds der Malonsäure scheint nur in der tautomeren Form $CH(OH)=CH.COOC_2H_5$ beständig zu sein.

Prüfung.

β-Oxyacrylsäureester bildet ein farbloses Oel, welches beim Aufbewahren sowie beim Destilliren im Vacuum in Trimesinsäureester (Schmelzpunkt 133°) übergeht. Der frisch dargestellte Ester ist löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten; seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt. Beim Schütteln mit Kupferacetatlösung und vorsichtigem Zusatz weniger Tropfen Ammoniak entsteht ein krystallinisches Kupfersalz, welches aus verdünntem Alkohol in glänzenden Nadeln, aus Benzol in Blättchen von gelbgrüner Farbe krystallisirt, welche bei 168° schmelzen.

Aethyloxalat, $C_6H_{10}O_4 = 145,7$.

$$\begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array}$$

Litteratur: Chancel, Liebig's Ann. 1851, **79**, 92; Dumas, Liebig's Ann. 1859, **110**, 288; Löwig, Jahresber. **1861**, 598; Schatzky, Journ. prakt. Chem. 1886, [2] **34**, 500; Fittig, Grundriss der organischen Chemie **1886**, 11. Aufl., S. 253.

Ausgangsmaterialien: Entwässerte Oxalsäure (S. 229); absoluter Alkohol; Krystallsoda.

Requisiten: Eis; ein Apparat zur Entwickelung von Salzsäuregas (S. 22).

Darstellung.

In ein Gemisch von 200 g entwässerter Oxalsäure und 300 ccm absolutem Alkohol leitet man in starkem Strom Salzsäuregas ein, kühlt die heiss gewordene Mischung in Eiswasser auf 0° ab, setzt das Einleiten des Gases bei dieser Temperatur bis zur Sättigung

fort und lässt über Nacht stehen. Nun trägt man das Reactionsprodukt unter Umrühren in ein Gemisch von zerstossenem Eis und fein gepulverter Krystallsoda mit der Vorsicht ein, dass die Masse stets kalt und alkalisch bleibt, wäscht den abgeschiedenen Ester mit wenig Wasser, trocknet ihn über Chlorcalcium und rectificirt. Die Ausbeute beträgt 170 g Ester.

Vorgang.

$$\begin{array}{l}COOH\\ |\\ COOH\end{array} + 2\,C_2H_5OH = \begin{array}{l}CO.OC_2H_5\\ |\\ CO.OC_2H_5\end{array} + 2\,H_2O.$$

Wollte man das Reactionsprodukt ohne Weiteres in Wasser giessen, so würde sich der grösste Theil des gebildeten Oxalesters unter der Einwirkung der warmen verdünnten Salzsäure wieder zersetzen. Diesem Umstande hat augenscheinlich Schatzky die von ihm erzielten kläglichen Ausbeuten zu danken.

Prüfung.

Oxalsäureäthylester bilde eine farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 186° siede und bei 15° das spec. Gew. 1,086 zeige. In Alkohol und in Aether ist der Ester leicht löslich, mit Wasser ist er nicht mischbar und zersetzt sich damit, namentlich beim Kochen, in Alkohol und Oxalsäure. Mit wenig alkoholischem Kali entsteht äthyloxalsaures Kalium.

Dichlorglycolsäurediäthylester, $C_6H_{10}Cl_2O_3 = 200,4$.

$$\begin{array}{l}CCl_2.OC_2H_5\\ |\\ CO.OC_2H_5\end{array}$$

Litteratur: Anschütz, Liebig's Ann. 1889, **254**, 20.

Ausgangsmaterialien: Aethyloxaläther (S. 285); Phosphorpentachlorid.

Requisiten: Ein Oelbad.

Darstellung.

Man erhitzt in einem Kolben unter Rückfluss 165 g Aethyloxaläther mit 242 g Phosphorpentachlorid 10 Stunden lang im Oelbad auf 130°. Das gesammte Reactionsprodukt wird darauf der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen, wobei zunächst das gebildete Phosphoroxychlorid, dann unter 10 mm Druck bei 83 bis 85° der Ester überdestillirt, der nach nochmaliger Destillation im Vacuum rein ist.

Vorgang.

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + PCl_5 = \begin{matrix} CCl_2.C_2H_5 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix} + POCl_3.$$

Prüfung.

Dichlorglycolsäurediäthylester siede unter 10 mm Druck bei 85° und zeige bei 20° das spec. Gew. 1,231. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur unter gewöhnlichem Druck spaltet sich Chloräthyl ab und es bildet sich Aethoxalylchlorid (s. S. 273). Diese Zersetzung erfolgt bei dem völlig von Phosphor befreiten Aether schwerer als bei solchem, der auch nur mit einer Spur von Phosphorverbindungen verunreinigt ist.

Ameisensäurephenylester, $C_7H_6O_2 = 121{,}7$.

$H\text{-}CO\text{-}OC_6H_5$.

Synonymon: Phenylformiat.

Litteratur: Nencki, Journ. prakt. Chem. 1882, [2] **25**, 282; Seifert, Journ. prakt. Chem. 1885, [2] **31**, 467 (vgl. D. R.-P. 38973 v. 23. April 1886, Friedländer, Theerfarbenfabrikation I, 237); Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden, 2. Aufl., S. 264.

Ausgangsmaterialien: Ameisensäure (S. 206); Phenol; Phosphoroxychlorid.

Darstellung.

Ein Gemisch von 85 ccm Ameisensäure und 200 g Phenol werden im Wasserbade auf 80° erhitzt. Dann tropft man aus einem Hahntrichter 100 ccm Phosphoroxychlorid zu. Nach Beendigung der Salzsäureentwickelung giesst man das flüssige Produkt unter gutem Umrühren im dünnen Strahle auf ein Gemisch von 300 g gestossenem Eis und 300 g gepulverter Krystallsoda. Das sich hierbei ausscheidende, schwach röthlich gefärbte Oel wird sofort über Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum destillirt.

Vorgang.

$$2\,H\text{-}COOH + 2\,C_6H_5.OH + POCl_3 = 2\,H\text{-}COOC_6H_5 + 3\,HCl + HPO_3.$$

Unter gewöhnlichem Druck kann der Ester nicht destillirt werden, da er sich dabei zersetzt.

Prüfung.

Phenylformiat bilde eine ölige Flüssigkeit von schwachem Geruch, welcher an den des Diphenylcarbonats erinnert. Es löst sich

erst nach einiger Zeit in kalter verdünnter, schneller in concentrirter Natronlauge. Phenylformiat siedet unter gewöhnlichem Druck bei 179—180° unter starker Zersetzung; über die unter vermindertem Druck beobachteten Siedepunkte ist in der Litteratur nichts angegeben.

Methylacetessigsäureäthylester, $C_7H_{12}O_3 = 143,7$.

$$\begin{array}{l} CH_3\text{-}CO \\ \quad | \\ \quad CH(CH_3)\text{-}COOC_2H_5 \end{array}$$

Litteratur: Geuther, Jahresber. 1865, 303; Conrad u. Limpach, Liebig's Ann. 1878, **192**, 153.

Ausgangsmaterialien: Acetessigester; metallisches Kalium; Jodmethyl.

Darstellung.

Man löst 23 g fein geschnittenes, metallisches Natrium in 300 ccm käuflichem absolutem Alkohol auf, löst in dem abgekühlten Aethylat 130 g Acetessigester auf und giebt 142 g Jodmethyl zu. Nach 2—3stündigem Kochen am Rückflusskühler auf dem Wasserbade ist die Reaction beendet und die Mischung reagirt neutral. Man destillirt nun den Alkohol möglichst weit ab, versetzt den Rückstand mit so viel kaltem Wasser, dass alles Jodnatrium gelöst ist, hebt die auf der wässerigen Flüssigkeit schwimmende Oelschicht ab, trocknet mit wasserfreiem Natriumsulfat und rectificirt.

Durch Ausschütteln der wässerigen Flüssigkeit mit Aether gewinnt man noch etwas Ester.

Vorgang.

$$\begin{array}{l} CH_3\text{-}CO \\ \quad | \\ NaCH\text{-}COOC_2H_5 \end{array} + CH_3J = \begin{array}{l} CH_3\text{-}CO \\ \quad | \\ CH(CH_3)\text{-}COOC_2H_5 \end{array} + NaJ.$$

Prüfung.

Methylacetessigsäureäthylester bilde eine farblose, bei 186,8° (corrigirt) siedende Flüssigkeit, die bei 6° das spec. Gew. 1,009 zeige. Eine wässerige Lösung des Esters färbt sich mit Eisenchloridlösung tief blau.

Malonsäurediäthylester, $C_7H_{12}O_4 = 159{,}6$.

$$CH_2<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}.$$

Litteratur: Dessaignes, Liebig's Ann. 1858, **107**, 251; Kolbe u. Finkelstein, Liebig's Ann. 1864, **131**, 1348; 1865, **133**, 350; Conrad, Liebig's Ann. 1880, **204**, 126; Claisen u. Venable, Liebig's Ann. 1883, **218**, 131.

Ausgangsmaterialien: Monochloressigsäure; kohlensaures Kalium; Cyankalium.

Darstellung.

Je 250 g Monochloressigsäure werden in einer geräumigen Porcellanschale in 500 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit 187 g kohlensaurem Kalium neutralisirt. Nach Zusatz von 175 g feingepulvertem Cyankalium wird die Schale auf einem Volhard'schen Gasofen bis zum Eintritt der unter lebhaftem Aufkochen sich vollziehenden Reaction erwärmt. Man dreht bei Beginn derselben sofort die Flammen aus. Dann dampft man rasch unter fortwährendem Umrühren ein, bis ein eingestelltes Thermometer 135° anzeigt. Während des Erkaltens wird weiter umgerührt. Das Reactionsprodukt wird in einer grossen Reibschale vollends zerkleinert; es wiegt etwa 500 g. Man füllt es in einen Zweiliterkolben, übergiesst es mit ²/₃ seines Gewichts an absolutem Alkohol und sättigt unter Erwärmen im Wasserbade am Rückflusskühler mit trockenem Salzsäuregas. Dabei können zweckmässig 2 derartig beschickte Kolben hinter einander eingeschaltet werden.

Zum Einleiten des Salzsäuregases bedient man sich eines weiten Rohres, am besten in Form eines Vorstosses oder umgekehrten Trichterrohres, um Verstopfung durch das sich abscheidende Salz zu verhüten. Das Salzsäuregas selbst entwickelt man in einem Kolben, welcher zur Hälfte mit Stücken von Steinsalz angefüllt ist. Durch den doppelt durchbohrten Stopfen führt ein Trichterrohr, dessen unteres Ende bis in die Mitte eines auf dem Boden des Kolbens stehenden Reagenzrohres reicht. Durch das Trichterrohr lässt man ein Gemisch von 900 ccm Schwefelsäure und 200 ccm Wasser einfliessen und erhitzt beim Nachlassen der Salzsäureentwickelung auf einem Volhard'schen Gasofen (s. S. 5). Eine Waschflasche mit concentrirter Schwefelsäure dient zum Trocknen des Gases. Das durch Einwirkung der Salzsäure erhaltene Produkt wird nach dem Erkalten in Eiswasser gegossen und zur besseren Trennung des Malonsäureesters Aether zugesetzt. Man schüttelt gut durch und trennt die obere, rothbraun gefärbte Aetherschicht von der salzsauren Flüssigkeit im Scheidetrichter.

Die ätherische Lösung wird mit Wasser und etwas kohlensaurem Kalium gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und darauf destillirt. Nach Entfernung des Aethers steigt das Thermometer schnell auf 185° und bis 200° ist fast alles abdestillirt. Durch

Rectification des innerhalb 185—200° siedenden Destillats erhält man den Malonsäureäther leicht rein.

Ausbeute: 200 g Malonsäureester aus je 250 g Monochloressigsäure.

Vorgang.

$$CH_2{<}^{Cl}_{COOK} + KCN = CH_2{<}^{CN}_{COOH} + KCl.$$

$$CH_2{<}^{CN}_{COOK} + 2\,C_2H_5(OH) + 2\,HCl = CH_2{<}^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5} + KCl + NH_4Cl.$$

Da bei der im Anfange stattfindenden Reaction sich Blausäure entwickelt, so empfiehlt es sich, für guten Abzug der schädlichen Gase zu sorgen.

Prüfung.

Malonsäurediäthylester bilde eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 195° und vom spec. Gew. 1,061 bei 15°. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° zerfällt Malonsäurediäthylester in Kohlensäure und Essigsäureester. Löst metallisches Natrium unter Wasserstoffentwickelung und unter Bildung von Natriummalonsäureäther $CHNa(COOC_2H_5)_2$, dessen Natriumatom gegen Alkoholradikale austauschbar ist. In den so gebildeten Homologen des Malonsäureäthers lässt sich auch das noch vorhandene Wasserstoffatom der Methylengruppe durch Natrium resp. Alkoholradikale ersetzen, wodurch dialkylirte Malonsäureester entstehen.

Orthoameisensäureäthylester, $C_7H_{16}O_3 = 147,7$.

$$CH{\equiv}(OC_2H_5)_3 \quad CH\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5.\\OC_2H_5\end{cases}$$

Litteratur: Williamson u. Kay, Liebig's Ann. 1854, **92**, 346; Stapff, Zeitschr. f. Chem. **1871**, 186; Wichelhans u. Ladenburg, Liebig's Ann. 1871, **152**, 164; Pinner, Berichte 1883, **16**, 356; Arnhold, Liebig's Ann. 1887, **240**, 193; J. Walter, Journ. prakt. Chem. 1893, [2] 48, 231.

Lippert, Liebig's Ann. 1893, **276**, 176, empfiehlt das Verfahren von Deutsch, nach welchem das Natrium zu einem Gemisch von Alkohol und Chloroform gegeben wird. Nach einer Privatmittheilung von J. Bredt ist die nachfolgend beschriebene Modification des Verfahrens empfehlenswerth.

Ausgangsmaterialien: Absoluter Aether (S. 120); absoluter Alkohol (S. 92); Natriummetall; Chloroform.

Darstellung.

25 g möglichst fein zerschnittenes Natrium werden zu 300 g absolutem Aether gegeben und hierzu unter tüchtiger äusserer Kühlung mit Eis 50 g absoluter Alkohol langsam zugesetzt. Nach eintägigem Stehen im mit Chlorcalciumrohr geschlossenen Kolben ist fast alles Natrium in Aethylat übergeführt. Man giebt dann, wieder unter sorgfältiger Eiskühlung 43,3 g Chloroform hinzu und erwärmt einige Zeit am Rückflusskühler. Die vom Chlornatrium abfiltrirte Lösung wird auf dem Wasserbad vom Aether befreit und dann im Vacuum aus einem Wasserbad von 50—53° destillirt. Reiner Orthoameisensäureester siedet bei 13,5 mm Druck bei 45°. Ausbeute 18 g = 33⅓ % der Theorie. J. Walter erhielt nach dem Verfahren von Deutsch nur 21 % der Theorie.

Vorgang.

$$C_2H_5OH + Na = C_2H_5ONa + H.$$

$$CH.Cl_3 + 3NaO.C_2H_5 = 3NaCl + CH(OC_2H_5)_3.$$

Prüfung.

Farblose Flüssigkeit, siede unter Normaldruck bei 145—146° und zeige das spec. Gew. 0,8964.

In Wasser sehr wenig löslich.

Benzoësäuremethylester, $C_8H_8O_2 = 135,7$.

$C_6H_5COO.CH_3$.

Litteratur: Kopp, Liebig's Ann. 1855, **94**, 307; Carius, Liebig's Ann. 1859, **110**, 210; Mendelejew, Jahresber. **1860**, 7; vgl. a. S. 296.

Ausgangsmaterialien: Entwässerte Benzoësäure, Methylalkohol.

Darstellung.

Eine Mischung von 200 g durch Schmelzen in einer bedeckten Porcellankelle entwässerter Benzoësäure mit 180 g Methylalkohol wird mit Salzsäuregas gesättigt und dabei in dem Maasse, als die Säure in Lösung geht, allmählich noch 300 g geschmolzene Benzoësäure zugegeben. Es bilden sich zwei Schichten; man giesst das Reactionsprodukt nach einiger Zeit auf Eis, wäscht das abgeschiedene Oel mit Sodalösung, trocknet mit Chlorcalcium und destillirt. Ausbeute: 400 g innerhalb 10 Graden übergehender Ester.

Vorgang.

$$CH_3.OH + C_6H_5COOH = C_6H_5COO.CH_3 + H_2O.$$

Prüfung.

Methylbenzoat bilde eine aromatisch riechende Flüssigkeit, siede unter Normaldruck bei 199° und zeige bei 16,3° das spec. Gew. 1,088.

Dioxobernsteinsäurediäthylester, $C_8H_{10}O_6 = 201,5$.

$$\begin{array}{l} CO.COOC_2H_5 \\ | \\ CO.COOC_2H_5 \end{array}$$

Synonyma: Diketobernsteinsäureester (Butandiondisäurediäthylester).

Litteratur: Anschütz u. Geldermann, Liebig's Ann. 1891, **261**, 130; Anschütz u. Parlato, Berichte 1892, **25**, 1976.

Ausgangsmaterialien: Dioxyweinsaures Natrium, absoluter Alkohol.

Requisiten: Salzsäureentwickelungsapparat.

Darstellung.

Je 30 g dioxyweinsaures Natrium werden mit 120 g absolutem Alkohol übergossen und der Alkohol unter Abkühlung durch Eiswasser mit trockener Salzsäure vollständig gesättigt. Hierbei nimmt die Flüssigkeit eine schwach carmoisinrothe Farbe an, die allmählich wieder verschwindet. Nach 3—4tägigem Stehen wird die Flüssigkeit mittels eines Hebers von dem abgeschiedenen Kochsalz vorsichtig getrennt und unter stark vermindertem Druck unter Ueberleiten trockenen Wasserstoffgases sorgfältig von Salzsäure, Alkohol und Wasser befreit. Hat man sämmtliches Wasser auf diese Weise entfernt, so löst man den Rückstand in trockenem Aether auf, wobei manchmal eine Trübung eintritt. Das ätherische Filtrat hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers eine dunkelgelbe Flüssigkeit, die sich nunmehr unter stark vermindertem Druck im Wasserstoffstrom ohne wesentliche Zersetzung destilliren lässt.

Vorgang.

$$\begin{array}{l} C(OH)_2\text{-}COONa \\ | \\ C(OH)_2\text{-}COONa \end{array} + 2\,C_2H_5(OH) + 2\,HCl = \begin{array}{l} CO\text{-}COOC_2H_5 \\ | \\ CO\text{-}COOC_2H_5 \end{array} + 2\,NaCl + 4\,H_2O.$$

Prüfung.

Dioxobernsteinsäureester bilde eine dickliche Flüssigkeit von orangegelber Farbe und besitze einen nicht unangenehmen Geruch. Sein spec. Gew. beträgt bei 20° 1,1873. Unter 12 mm Druck siedet der Dioxobernsteinsäureester bei 115—117°; in völlig reinem Zustande siedet er auch unter gewöhnlichem Druck nahezu unzersetzt bei 233—234°.

Versetzt man den Dioxobernsteinsäureester mit Wasser im Verhältniss von einem Molekül zu zwei Molekülen Wasser, so verschwindet die orangegelbe Färbung und es entsteht unter beträchtlicher Erwärmung der Tetraoxybernsteinsäureester

$$\begin{array}{l} C(OH)_2\text{-}COOC_2H_5 \\ | \\ C(OH)_2\text{-}COOC_2H_5 \end{array},$$

eine wasserhelle Flüssigkeit, die sich in Aether ziemlich leicht, sehr leicht in Wasser auflöst.

Aethylacetessigsäureäthylester, $C_8H_{14}O_3 = 157,6$.

$$\begin{array}{l} CH_3\text{-}CO \\ \quad | \\ \quad CH(C_2H_5)\text{-}COOC_2H_5. \end{array}$$

Litteratur: Geuther, Jahresber. **1865**, 303; Frankland u. Duppa, Liebig's Ann. 1866, **138**, 215; Wislicenus, Liebig's Ann. 1877, **186**, 187; Conrad u. Limpach, Liebig's Ann. 1878, **192**, 153; Miller, Liebig's Ann. 1880, **200**, 281; Wedel, Liebig's Ann. 1883, **219**, 100.

Ausgangsmaterialien: Acetessigester; metallisches Natrium; Jodäthyl.

Darstellung.

Man löst 23 g metallisches Natrium in 300 ccm käuflichen absoluten Alkohols, kühlt die Lösung ab, fügt 130 g Acetessigester und gleich danach 156 g Jodäthyl hinzu und kocht auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Nach 2—3stündigem Kochen, wenn ein Tropfen der Lösung auch auf Zusatz von Wasser auf Lakmuspapier nicht mehr alkalisch reagirt, destillirt man den Alkohol aus dem Wasserbade möglichst ab und giebt zu dem Rückstand ca. 300 ccm kaltes Wasser. Das Jodnatrium löst sich darin auf und der Ester scheidet sich als ölige Schicht ab. Man trennt im Scheidetrichter, entzieht der wässerigen Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether etwas gelösten Ester, trocknet den Ester und die ätherischen Auszüge mit wasserfreiem schwefelsaurem Natron und rectificirt. Das von 190—196° Uebergehende ist reiner Ester. Man erhält an nicht entwässertem Ester 140 g, nach dem Rectificiren 114 g reinen Aethylacetessigester.

Vorgang.

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CHNa\text{-}COOC_2H_5 + C_2H_5J = CH_3\text{-}CO\text{-}CH(C_2H_5)\text{-}COOC_2H_5 + NaJ.$$

Den Ester mit wasserfreiem kohlensaurem Kali zu trocknen ist nicht empfehlenswerth, da durch Verseifung leicht Verluste entstehen können; wasserfreies schwefelsaures Natron als Entwässerungsmittel ist vorzuziehen.

Prüfung.

Aethylacetessigsäureäthylester bilde eine farblose, bei 195—196° (corrigirt 198°) siedende Flüssigkeit, welche bei 16° das spec. Gew. 0,9834 habe. Der Ester ist in Wasser fast unlöslich, mit Eisenchloridlösung giebt er eine blaue Färbung. Mit Kupfersalzen liefert der Aethylacetessigester keine Kupferverbindung.

Oxalessigsäurediäthylester, $C_8H_{12}O_5 = 187{,}6$.

$$C_2H_5O.CO\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO.OC_2H_5.$$

Litteratur: W. Wislicenus, Liebig's Ann. 1888, **246**, 317.

Ausgangsmaterial: Natriumoxalessigester (siehe unten unter Metallverbindungen).

Darstellung.

50 g Natriumoxalessigester werden in einem Kolben mit 100 ccm Wasser und Aether übergossen und unter Abkühlung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Dabei löst sich die Natriumverbindung unter Abscheidung des öligen Esters, welcher beim Schütteln in den Aether übergeht. Die abgehobene Aetherschicht wird mit so viel Sodalösung gewaschen, dass die Reaction nur noch eine schwach saure ist, und dann durch Filtriren durch trockene Filter vom Wasser möglichst befreit. Bei gelinder Wärme wird der Aether verdampft und der Rückstand bei möglichst geringem Druck der Vacuumdestillation unterworfen, wobei ein harziger Rückstand verbleibt, der aber bei gelungener Operation nicht bedeutend ist. Aus dem Destillat lässt sich durch nochmalige Destillation analysenreiner Oxalessigester gewinnen.

Vorgang.

$$2\,COOC_2H_5\text{-}CO\text{-}CHNa\text{-}COOC_2H_5 + H_2SO_4 = 2\,COOC_2H_5\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}COOC_2H_5 + Na_2SO_4.$$

Die ätherische Lösung des Oxalessigesters mit kohlensaurem Kali zu trocknen ist höchst unvortheilhaft, da sich dasselbe immer

etwas löst und dann beim Fractioniren fast völlige Zersetzung verursacht. Wenn man grössere Mengen als 40—50 g Ester auf einmal fractionirt, erleidet man ohnedies beträchtliche Einbussen durch Verharzung.

Prüfung.

Oxalessigester bilde ein farbloses, etwas strengflüssiges Oel von wenig auffallendem Geruch. Bei gewöhnlichem Druck lässt er sich nicht destilliren, im Vacuum aber geht er ohne irgend erhebliche Zersetzung über. Der Siedepunkt liegt unter 24 mm Druck bei 131—132°. Der destillirte Ester reagirt immer etwas sauer.

Mit Alkohol, Aether und anderen organischen Lösungsmitteln ist der Ester in jedem Verhältniss mischbar, in Wasser dagegen unlöslich. Auch bei bedeutender Temperaturerniedrigung wird er nicht fest.

Versetze 1 g Oxalessigester mit 10 ccm Kupferacetatlösung. Es entsteht beim Umschütteln ein blassgrüner Niederschlag von Kupferoxalessigester. Derselbe krystallisirt aus heissem Alkohol in feurig grünen, prächtig glänzenden Nädelchen. Bei 107° bis zu constantem Gewicht getrocknet besitzt die Kupferverbindung den Schmelzpunkt 162—163°.

Bernsteinsäurediäthylester, $C_8H_{14}O_4 = 173{,}6$.

$COOC_2H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOC_2H_5$.

Litteratur: Weger, Liebig's Ann. 1883, **221**, 89.

Ausgangsmaterialien: Bernsteinsäure, Alkohol (96%ig), destillirte Schwefelsäure.

Darstellung.

In einem Literkolben mit langem Steigrohr erhitzt man im Wasserbade drei Stunden lang ein Gemisch von 300 g Bernsteinsäure, 500 ccm Alkohol (96%ig) und 20 ccm destillirter Schwefelsäure. Nach dem Erkalten giesst man das Reactionsprodukt unter Umrühren auf ein Gemisch von ½ kg gestossenem Eis und 150 g fein gepulverter Krystallsoda, trennt die wässerige Schicht, welche noch alkalisch reagiren muss, mit Hülfe des Scheidetrichters, wäscht mit Wasser, trocknet den Ester mit Chlorcalcium und fractionirt.

Vorgang.

Die Anwendung von Schwefelsäure zur Veresterung ist bei den meisten Carbonsäuren der Methode mit Salzsäuregas vorzuziehen. Da die Bernsteinsäure sehr wenig zur Zersetzung neigt, kann man

den Schwefelsäurezusatz etwas höher wählen als dies bei sehr empfindlichen Säuren gerathen ist.

Prüfung.

Bernsteinsäurediäthylester bilde eine farblose Flüssigkeit, welche bei 217—218° siedet. Das spec. Gew. des Esters beträgt bei 0° 1,0718.

Durch die Einwirkung von Kalium oder Natrium entsteht Succinylbernsteinsäurediäthylester (s. S. 302).

Benzoësäureäthylester, $C_9H_{10}O_2 = 149,6$.

$C_6H_5COOC_2H_5$.

Litteratur: Kopp, Liebig's Ann. 1855, **94**, 309; Mendelejeff, Jahresber. 1860, **7**; Linnemann, Liebig's Ann. 1871, **160**, 207; Baumann, Berichte 1886, **19**, 3218.

Die in der Litteratur vorhandenen Angaben sind nicht empfehlenswerth.

Ausgangsmaterialien: Alkohol (96%ig); geschmolzene Benzoësäure.

Darstellung.

In einem Dreiliterkolben, welcher mit Steigrohr versehen ist, werden zu 1 l 96%igem Alkohol rasch 400 g gewöhnliche 95%ige Schwefelsäure zugegeben. Das Gemisch erwärmt sich. Ohne Rücksicht hierauf wird sodann 1 kg geschmolzene, grob gepulverte Benzoësäure eingetragen und 10—12 Stunden auf dem Wasserbad oder Gasofen erwärmt. Nach 1—1½ Stunden ist die Benzoësäure gelöst und es haben sich 2 Schichten gebildet, welche wiederholt kräftig durch einander zu schütteln sind. Nach beendeter Reaction trennt man die beiden Schichten. Die untere, aus Schwefelsäure und wenig Ester bestehende Flüssigkeit wird mit 1 l Wasser verdünnt und nach dem Absitzen der aufschwimmende Ester zu der Hauptmenge des Esters, welcher die obere Schicht ausmacht, hinzugefügt. Die ganze Menge des Esters wird nun zur Entfernung des Alkohols und etwaiger Schwefelsäure mit Wasser, dann mit 2½%iger Sodalösung und schliesslich noch zweimal mit Wasser ausgewaschen. Das sodahaltige Waschwasser ist zu untersuchen, ob mit Salzsäure ein Niederschlag von Benzoësäure entsteht. Je grösser der Niederschlag, um so mehr Säure hat sich der Aethylirung entzogen, was theils an nicht genügendem Umschütteln, theils an zu geringer Reactionsdauer liegen kann. Der ausgewaschene Ester wird mit Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Es geht fast alles zwischen 210—215° über.

Ausbeute 953 g, das sind über 75% der theoretischen Ausbeute.

Vorgang.

$$C_6H_5.COOH + C_2H_5.OH = C_6H_5.CO.OC_2H_5 + H_2O.$$

Prüfung.

Der Ester bilde eine farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch, siede unter Normaldruck bei 212° und zeige bei 16° das spec. Gew. 1,0502.

Acetondicarbonsäureäthylester, $C_9H_{14}O_5 = 201{,}5$.

$$\begin{array}{l} CH_2.COOC_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2.COOC_2H_5 \end{array}$$

Litteratur: Emery, Berichte 1890, **23**, 3762; Pechmann, Liebig's Ann. 1891, **261**, 159; Berichte 1891, **24**, 4100; D. R.-P. Nr. 32245 vom 9. November 1884, Farbwerke vormals Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M., Friedländer, Theerfarbenfabrikation I, 216.

I. Darstellung aus Acetondicarbonsäure.

Ausgangsmaterial: Rohe Acetondicarbonsäure (S. 251).

Requisiten: Ein Apparat zur Entwickelung gasförmiger Salzsäure; ein Apparat zur Destillation unter vermindertem Druck.

Man übergiesst je 200 g der zerkleinerten Rohsäure mit 250 bis 300 ccm absoluten Alkohols und leitet in die Flüssigkeit unter zeitweisem Umschütteln einen raschen Strom von gasförmiger Salzsäure ein, bis ziemliche Erwärmung eingetreten und ein beginnendes Moussiren bemerkbar geworden ist, in der Regel hat sich dann auch die Säure aufgelöst. In diesem Augenblicke mässigt man den Gasstrom, stellt in kaltes Wasser und sorgt dafür, dass keine Temperaturerhöhung mehr stattfindet, weil sonst unter Kohlensäureentwickelung Zersetzung eintritt. Nachdem die Flüssigkeit kalt geworden und mit Salzsäure übersättigt ist, lässt man über Nacht stehen und giesst am nächsten Tage in eine Mischung von Eis und gesättigter Kochsalzlösung. Im Scheidetrichter fällt ein Theil des Esters als braunes Oel aus, welches für sich aufgefangen wird, während der Rest durch mehrmaliges Schütteln mit Aether gewonnen wird. Diese ätherischen Auszüge werden auf 500—600 ccm eingeengt, hierauf mit der gleich beim Eingiessen in Wasser gewonnenen Portion des Esters vereinigt und das Ganze nun wiederholt mit kleinen Mengen Sodalösung gewaschen, bis in der Waschflüssigkeit, die man zweckmässig direkt in verdünnte Säure laufen lässt, durch Säuren eine milchige Trübung erzeugt wird. Diese

Vorsicht ist nöthig, weil Acetondicarbonsäureester in kohlensaurem Natron löslich ist. Die braungefärbte ätherische Lösung wird hierauf zur Entfärbung mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, dreimal mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers befreit man den Rückstand durch Erhitzen im Wasserbade und Durchleiten eines trockenen Luftstromes von Alkohol. Man erhält nach dieser Vorschrift aus 1 kg roher Acetondicarbonsäure 700—800 g Ester.

Zur Reinigung — sollte dieselbe nothwendig erscheinen — schüttelt man das Rohprodukt mit der 10fachen Menge 15—20%iger Sodalösung, worin es sich allmählich fast vollständig auflöst. Die trübe Flüssigkeit wird dreimal durch ein nasses Faltenfilter gegossen, mit Schwefelsäure angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt, die ätherischen Auszüge mit Chlorcalcium getrocknet, und der nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Rückstand im Vacuum destillirt.

Bei 50 mm Druck erhält man ein zwischen 169 und 174° übergehendes, wasserhelles Destillat.

Auch durch Auflösen von Kaliumacetondicarbonsäureester (siehe S. 351) in Wasser und Zusatz von Säure erhält man reinen Acetondicarbonsäureester.

Vorgang.

$$COOH\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}COOH + 2\,C_2H_5OH =$$
$$C_2H_5O.CO\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_2.COOC_2H_5 + 2\,H_2O.$$

II. **Darstellung** direkt aus Citronensäure.

Die aus 500 g entwässerter Citronensäure mit 550 ccm schwach rauchender Schwefelsäure nach Seite 252 erhaltene Acetondicarbonsäurelösung lässt man aus einem Tropftrichter in dünnem Strahle in 500 ccm absoluten käuflichen Alkohols einlaufen, der in einer Kältemischung auf —15° abgekühlt ist. Man lässt die Mischung über Nacht stehen und trägt sie dann unter Umrühren in 1 l Kochsalzlösung von —15° ein. Der abgeschiedene Ester wird im Scheidetrichter getrennt und die Lösung mit etwas Aether ausgeschüttelt. Die weitere Reinigung des Esters geschieht in der oben beschriebenen Weise.

Vorgang.

Siehe Vorgang I.

Prüfung.

Acetondicarbonsäureester bilde eine farblose Flüssigkeit, die unter Luftdruck bei ungefähr 250° siedet; er siedet

unter	130 mm	Druck	bei	195°;
„	50 „	„	„	169—174°;
„	13 „	„ constant . . .	„	140°;
„	12 „	„ „ . . .	„	138°;
„	9 „	„ „ . . .	„	132°.

Sein spec. Gew. bei 17° ist 1,113. In Wasser ist der Acetondicarbonsäureester wenig löslich, mit den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist er mischbar. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tief roth gefärbt. In Alkalien und in kohlensauren Alkalien ist er löslich.

Schüttle 5 g Acetondicarbonsäureester mit einer Lösung von 5 g Kupferacetat in 80 ccm Wasser: nach einiger Zeit scheidet sich der Kupferacetondicarbonester als grüner Krystallbrei ab, der durch Umkrystallisiren aus Alkohol in büschelig gruppirten Kryställchen erhalten wird. Beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure wird der Acetondicarbonsäureäthylester wieder gebildet.

Methylacetondicarbonsäureester, $C_{10}H_{16}O_5 = 215,5$.

$$
\begin{array}{l}
CH_3\text{-}CH\text{-}COOC_2H_5 \\
\qquad\;\; | \\
\qquad\;\; CO \\
\qquad\;\; | \\
\qquad\;\; CH_2\text{-}COOC_2H_5
\end{array}
$$

Litteratur: v. Pechmann, Berichte 1891, **24**, 4101; Dünschmann u. v. Pechmann, Liebig's Ann. 1891, **261**, 182.

Ausgangsmaterialien: Monokaliumacetondicarbonsäureester (S. 351); Jodmethyl.

Requisiten: Ein Apparat zur Destillation im Vacuum.

Darstellung.

Man übergiesst in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben 200 g Monokaliumacetondicarbonsäureester mit 1 l absolutem Alkohol und 125 g Jodmethyl und kocht eine Stunde lang bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction. Dann destillirt man den Alkohol aus dem Wasserbade ab; wäscht den im Kolben hinterbleibenden Ester mit Wasser, trocknet ihn mit Chlorcalcium und destillirt im Vacuum. Nach einmaliger Destillation ist das Produkt rein.

Vorgang.

$$C_2H_5O.CO\text{-}CH(K)\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}COOC_2H_5 + CH_3J =$$
$$C_2H_5O.CO\text{-}CH(CH_3)\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}COOC_2H_5 + KJ.$$

Prüfung.

Methylacetondicarbonsäureester bilde eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei 193—195° unter einem Druck

von 120 mm siede. Sein spec. Gew. bei 18° sei 1,0875. Die alkoholische Lösung des Esters giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. Bei längerer Berührung mit Kupferacetat giebt der reine Ester eine aus Ligroïn in grünlichen Nädelchen krystallisirende Kupferverbindung, die bei 140° schmilzt; aus unreinem Ester erhält man diese Verbindung nicht.

Zimmtsäureäthylester, $C_{11}H_{12}O_2 = 175,6$.

C_6H_5-CH=CH-COOC_2H_5.

Litteratur: E. Kopp, Liebig's Ann. 1846, **60**, 269; 1855, **95**, 320; Miller, Liebig's Ann. 1877, **188**, 203; Anschütz u. Kimicutt, Berichte 1878, **11**, 1220; Weger, Liebig's Ann. 1883, **221**, 75; Brühl, Liebig's Ann. 1886, **235**, 19; Claisen, Berichte 1890, **23**, 976; D. R.-P. Nr. 53671 der Farbwerke vormals Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M., Friedländer, Theerfarbenfabrikation II, 15.

Das Verfahren des D. R.-P. Nr. 53671 liefert gute Resultate.

Ausgangsmaterialien: Trockener Essigäther, Natriummetall, Benzaldehyd, Eisessig.

Darstellung.

In einem Literkolben werden 500 g reiner, trockener Essigäther mit 23 g sehr fein zerschnittenem Natrium versetzt. Zu dieser Mischung lässt man unter äusserer Kühlung aus einem Tropftrichter 106 g Benzaldehyd zulaufen. Es findet schwache Reaction statt. Wenn aller Benzaldehyd zugetropft ist, schwimmt nur noch sehr wenig Natrium auf dem Gemisch. Wenn das Metall fast völlig verschwunden ist, werden 60 g Eisessig langsam zugefügt und hierauf ½ l Wasser. Alsdann wird das Ganze in einen Scheidetrichter gegeben, die sich unten absetzende Lösung von Natriumacetat entfernt und das überstehende Gemisch von Essigäther und Zimmtäther noch zweimal mit je ½ l Wasser gewaschen. Nachdem noch mit Chlorcalcium getrocknet ist, wird rectificirt. Bis 110° gehen etwa 300 g Essigäther über, dann folgt wenig Benzaldehyd und schliesslich bei 260—275° 112 g fast reiner Zimmtäther.

Vorgang.

$$C_6H_5\text{-COH} + CH_3\text{-COOC}_2H_5 + Na = C_6H_5\text{-CH=CH-COOC}_2H_5 + NaOH + H.$$

Hinsichtlich der durch die Einwirkung des Natriums auf den Aldehyd entstehenden Zwischenprodukte vgl. Beckmann und Paul, Liebig's Ann. 1891, 266, 25.

Prüfung.

Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 271° und dem spec. Gew. 1,0498 bei 20,2° (1,0656 bei 0°). Erstarrt in der Kälte und schmilzt dann bei 12°.

Benzoylessigester, $C_{11}H_{12}O_3 = 191{,}5$.

$C_6H_5\text{-CO-}CH_2\text{-}COOC_2H_5$.

Litteratur: Baeyer, Berichte 1882, **15**, 2705; Baeyer u. Perkin, Berichte 1883, **16**, 2128; 1884, **17**, 66; Buchner u. Curtius, Berichte 1885, **18**, 2373; Michael u. Browne, Berichte 1886, **19**, 1393; Claisen u. Lowmann, Berichte 1887, **20**, 653; Claisen, Berichte 1887, **20**, 656; Haller, Bulletin 1887, **48**, 25; Drossbach, Dissertation, Breslau 1889, S. 16.

Ausgangsmaterialien: Trockener Benzoësäureäthylester, trockener Essigäther, Natriummetall, Eisessig.

Darstellung.

300 g reiner trockener Benzoësäureäthylester (S. 296) werden in einem 2—2 1/2 l-Kolben mit trockenem Essigäther (352 g) gemengt und hiezu 46 g in möglichst feine Scheiben zerschnittenes Natrium gefügt. In der Kälte findet schwache Einwirkung statt. Man erhitzt 24 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler. Nach beendeter Reaction werden unter sorgfältigem Kühlen mit Eis 120 g Eisessig zugefügt und sodann noch 1 l Wasser. Das Ganze wird in einen 2—3 l fassenden Scheidetrichter gegeben. Nach dem Absitzen schwimmt dann der rohe Ester oben auf, der noch zweimal mit Wasser (je 1 l) gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und schliesslich unter vermindertem Druck destillirt wird. Druck 34—44 mm. Bis 178° gehen etwa 45 g Vorlauf über, dann von 178—190: 180 g Benzoylessigester, Rückstand 25 g. Der Rückstand enthält Dehydrobenzoylessigsäure, die daraus nach S. 326 gewonnen wird.

Vorgang.

$$C_6H_5.COOC_2H_5 + CH_3COOC_2H_5 + Na = C_6H_5.C(ONa){=}CH.COOC_2H_5 + C_2H_5OH + H.$$

$$C_6H_5.C(ONa){=}CH.COOC_2H_5 + CH_3COOH = C_6H_5.CO\text{-}CH_2.COOC_2H_5 + CH_3COONa.$$

Die Dehydrobenzoylessigsäure bildet sich aus dem Benzoylessigester unter dem Einfluss des Natriumäthylats.

Prüfung.

Benzoylessigester stelle eine nach Acetessigester riechende Flüssigkeit dar, deren verdünnte Alkohollösung durch Eisenchlorid violettroth gefärbt werde. Er siede bei 20 mm Druck fast unzersetzt bei 165—175°. Unter gewöhnlichem Druck siedet er unter Zersetzung bei 265—270°.

Succinylbernsteinsäurediäthylester, $C_{12}H_{16}O_6 = 255{,}4$.

$$\begin{array}{l} C_2H_5O.CO\text{-}CH\text{-}CO\text{-}CH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\; CH_2\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO.OC_2H_5 \end{array}$$

Litteratur: Fehling, Liebig's Ann. 1844, **49**, 186; Herrmann, Liebig's Ann. 1882, **211**, 306; Duisberg, Liebig's Ann. 1882, **213**, 149; Berichte 1883, **16**, 133; Volhard, 1883, **16**, 133; Wedel, Liebig's Ann. 1883, **219**, 94; Baeyer, Berichte 1886, **19**, 432; Mewes, Liebig's Ann. 1888, **245**, 74; Baeyer u. Noyes, Berichte 1889, **22**, 2168; Pinner, Berichte 1889, **22**, 2623; Piutti, Gazzetta 1891, **20**, 167.

Ausgangsmaterialien: Bernsteinsäurediäthylester (S. 295), Natriumalkoholat (siehe S. 344).

Darstellung.

Man mischt in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben 87 g Bernsteinsäurediäthylester mit 140 g absolutem Aether und 68 g alkoholfreiem, fein gepulvertem Natriumalkoholat; das obere Ende des Kühlers verbindet man mit einem knieförmig gebogenen Glasrohr, welches in einem Reagensglase unter Quecksilber mündet. Man lässt die Mischung 24 Stunden lang stehen, erhitzt danach 2 Tage lang im Wasserbade auf 60° und dann noch einige Tage ohne Kühler auf 60°. Der Aether geht dabei vollständig fort, und es hinterbleibt im Kolben eine trockene, pulverige Masse. Man trägt diese in kleinen Portionen in Wasser ein, welches sich in kleinen, bedeckten Bechergläschen befindet, und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Man saugt den ausgeschiedenen Succinylbernsteinsäureester ab und krystallisirt ihn aus Benzol um.

Vorgang.

$$2\begin{array}{l} CH_2\text{-}COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2\text{-}COOC_2H_5 \end{array} = C_{12}H_{16}O_6 + 2\,C_2H_5OH.$$

Prüfung.

Succinylbernsteinsäurediäthylester bilde flache Nadeln oder hellgrün fluorescirende Krystalle, die bei 126—127° schmelzen. Er ist

unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heissem, löslich in Alkohol sowie in absolutem Aether; die alkoholische Lösung fluorescirt intensiv blau und wird durch Eisenchloridlösung tief kirschroth gefärbt. Die Krystalle des Esters färben sich beim Uebergiessen mit verdünnter Natronlauge intensiv orangeroth, mit Barytwasser zinnoberroth, in mehr verdünnter Natronlauge löst sich der Ester mit intensiv gelber Farbe, in Ammoniak ist er unlöslich.

Phenylcarbonat, $C_{13}H_{10}O_3 = 213{,}5$.

$C_6H_5O\text{-}CO\text{-}OC_6H_5$.

Litteratur: Kempf, Journ. prakt. Chem. 1870, [2] 1, 404; Hentschel, Journ. prakt. Chem. 1883, [2], 27, 41; Berichte 1884, 17, 1287; Richter, Journ. prakt. Chem. 1885, [2] 27, 41.

Ausgangsmaterialien: Phenol, Chlorkohlenoxyd (S. 266).

Darstellung.

Man löst 188 g Phenol mit 80 g Aetznatron in einem Kolben von etwa 3/4 l Inhalt in 400 ccm Wasser auf und leitet 100 g Chlorkohlenoxyd ein [1]. Die Lösung erwärmt sich dabei und scheidet allmählich beim Erkalten reichliche Mengen krystallinischen Phenylcarbonates aus. Man saugt ab, wäscht die Krystallmasse zur Entfernung von etwas mit ausgefälltem Phenol mit verdünnter Natronlauge und danach mit Wasser aus und schmilzt sie in einer Porcellankelle auf dem Wasserbade. Dadurch sondert sich das dem Phenylcarbonat anhaftende Wasser ab und kann nach dem Wiedererstarren des Präparates leicht entfernt werden. Man presst das Produkt zwischen Filtrirpapier und reinigt es durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder durch Destillation. Die Ausbeute entspricht nahezu der theoretischen und beträgt etwa 200 g.

Vorgang.

$$2\,C_6H_5ONa + COCl_2 = C_6H_5\text{-}CO_3\text{-}C_6H_5 + 2\,NaCl.$$

Prüfung.

Phenylcarbonat bilde schneeweisse seidenglänzende Nadeln, die bei 88° (Richter) schmelzen und bei 301—302° unzersetzt sieden. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und in Aether. Phenylcarbonat zerfällt mit alkoholischem Kali leicht in Phenol und Kaliumcarbonat, beim Destilliren über trockenem Na-

---

[1] Das Phosgen braucht nicht direkt gewogen zu werden, da man seine Menge auch durch die Gewichtszunahme des Kolbens ermitteln kann.

triumalkoholat oder geschmolzenem Aetznatron entsteht Salicylsäure. Beim Zusammenreiben mit Natriumalkoholat in der Kälte bildet sich Diäthylcarbonat $CO_3(C_2H_5)_2$.

Pentantetracarbonsäureäthylester, $C_{17}H_{28}O_8 = 359{,}2$.

$(COOC_2H_5)_2\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH(COOC_2H_5)_2$.

Litteratur: Perkin, Berichte 1885, **18**, 3248; Journ. of chem. Soc. 1887, **51**, 240; Baeyer, Liebig's Ann. 1893, **278**, 100.

Ausgangsmaterialien: Trimethylenbromid (S. 45); Malonsäureester; Natriummetall.

Darstellung.

In einen Kolben mit Rückflusskühler werden 300 g Malonsäureester mit 96 g Trimethylenbromid gemischt und hierzu unter Abkühlung eine Lösung von 22 g Natrium in 250 g absolutem Alkohol gegeben.

Das Gemisch reagirt unter so beträchtlicher Erwärmung, dass in kurzer Zeit das Ganze ins Sieden kommt.

Nach etwa einer Stunde ist das Produkt neutral geworden. Man giebt nun Wasser hinzu und schüttelt dreimal mit Aether aus. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein farbloses Oel, welches zunächst mit Wasserdampf destillirt wird.

Dabei geht Tetramethylendicarbonsäureester neben unverändertem Trimethylenbromid und Malonsäureester über, während der Pentantetracarbonsäureester als dickes, farbloses Oel zurückbleibt. Dieses wird mittelst Aether von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und dann im Vacuum bei 100 mm Druck fractionirt. Nach mehrmaligem Fractioniren bekommt man schliesslich ein farbloses Oel, welches constant bei 259—262° (100 mm) übergeht. Ausbeute 120 g, welche bei der Destillation unter 100 mm Druck zwischen 200—300° übergehen.

Vorgang.

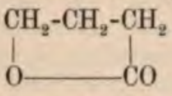
$$(C_2H_5OOC)_2CHNa + BrCH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Br + CHNa(COOC_2H_5)_2 = (C_2H_5OOC)_2CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}(COOC_2H_5)_2 + 2\,NaBr.$$

Prüfung.

Pentantetracarbonsäureester bilde ein sehr dickes farbloses Oel, welches bei 0° noch nicht erstarrt. Bei 100 mm Druck siede er zwischen 259—262°. Durch Verseifung geht der Ester in normale Pimelinsäure über (s. S. 238).

VI. Ringester, Lactone, Oxetone.

Butyrolacton, $C_4H_6O_2 = 85{,}8$.



Litteratur: Saytzew, Liebig's Ann. 1874, **171**, 270; Journ. prakt. Chem. 1882, [2] **25**, 63; Chanlaroff, Liebig's Ann. 1884, **226**, 325; Fittig u. Röder, Liebig's Ann. 1885, **227**, 22; Ström, Liebig's Ann. 1892, **267**, 191.

Die Darstellung des Butyrolactons bietet gewisse Schwierigkeiten, deren Gründe hauptsächlich in der Leichtlöslichkeit des Produktes in Wasser, seiner Schwerlöslichkeit in Aether, seiner Flüchtigkeit und seiner Unbeständigkeit gegen Wasser und Alkalien zu suchen sind. Das Butyrolacton in der bei anderen Lactonen üblichen Weise aus alkalischer Lösung abzuscheiden oder zu extrahiren ist nur mit erheblichen Verlusten ausführbar. Wir empfehlen daher, im Gegensatz zu den Angaben der Litteratur, von dem Natronsalz der γ-Oxybuttersäure auszugehen und dieses unter solchen Bedingungen mit Salzsäure zu zersetzen, dass sich eine concentrirte Kochsalzlösung bildet, in welcher das Butyrolacton erheblich schwerer löslich ist als in Wasser.

Ausgangsmaterialien: Acetessigester; metallisches Natrium; Aethylenchlorhydrin (S. 94).

Darstellung.

Man löst 14,2 g Natrium in 190 ccm absoluten Alkohols, fügt 80,7 g Acetessigester hinzu und danach 50 g Aethylenchlorhydrin. Es tritt sofort Reaction ein, die Mischung erwärmt sich und es scheidet sich allmählich Chlornatrium ab. Wenn die Reaction nachlässt, erhitzt man 24 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade und destillirt dann den Alkohol ab. Den Rückstand (Oxyäthylacetessigester) verdünnt man mit absolutem Aether, filtrirt das abgeschiedene Chlornatrium ab und wäscht mehrere Male mit Aether aus. Nach dem Abdestilliren des Aethers wird der Ester mit 100 g krystallisirtem Barythydrat und 200 ccm Wasser am Rückflusskühler erhitzt und dann noch in einer Schale zur Vertreibung des neben

γ-oxybuttersaurem Baryt gebildeten Ketons mit Wasser gekocht. Die heisse Lösung wird darauf durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit, abgesaugt und mit heissem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat erhitzt man in einer Schale zum Sieden und lässt Sodalösung so lange einlaufen, bis eine mit dem Haarröhrchen von der Oberfläche entnommene Probe der Flüssigkeit sich barytfrei erweist und alkalische Reaction eingetreten ist. Das Baryumcarbonat wird abgesaugt, mit etwas heissem Wasser nachgewaschen und das Filtrat auf 50 ccm eingedampft. Die so erhaltene heisse concentrirte Lösung von γ-oxybuttersaurem Natron bringt man in einen Kolben von ca. 200 ccm Inhalt, giebt unter Umschütteln 50 ccm rauchende Salzsäure zu, kocht einige Minuten am Rückflusskühler und erschöpft die Flüssigkeit durch häufig wiederholtes Ausschütteln mit Aether.

Die ätherischen Extrakte werden direkt der wiederholten fractionirten Destillation unterworfen, bis die Hauptfraction vollständig zwischen 202—203° übergeht. Die niedriger und höher siedenden Theile versetzt man mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kalium bis zur alkalischen Reaction, schüttelt mit Aether aus und reinigt das so nachgewonnene Lacton durch nochmalige Destillation.

Vorgang.

Natriumacetessigester und Aethylenchlorhydrin bilden zunächst Oxäthylacetessigester:

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CHNa\text{-}COOC_2H_5 + ClCH_2\text{-}CH_2OH = \begin{array}{l} CH_3.CO\text{-}CH\text{-}COOC_2H_5 \\ \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\quad CH_2\text{-}CH_2OH \end{array} + NaCl.$$

Dieser spaltet sich beim Kochen mit Barytwasser nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CH_2\text{-}CH_2OH \\ \qquad\quad\; | \\ CH_3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}COOC_2H_5 \\ CH_3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}COOC_2H_5 \\ \qquad\quad\; | \\ \qquad\quad CH_2\text{-}CH_2OH \end{array} + 2\,Ba(OH)_2 = \begin{array}{l} CH_2\text{-}CH_2OH \\ | \\ CH_2\text{-}COO \\ CH_2\text{-}COO \\ | \\ CH_2\text{-}CH_2OH \end{array}\!\!>Ba$$

γ-Oxybuttersaurer Baryt

$$+ \begin{array}{l} CH_3\text{-}COO \\ CH_3\text{-}COO \end{array}\!\!>Ba + 2\,C_2H_5OH,$$

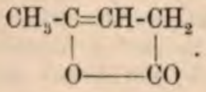
und die aus dem Baryumsalz mit Schwefelsäure frei gemachte γ-Oxybuttersäure zerfällt beim Erhitzen vollständig in Butyrolacton und Wasser:

$$CH_2(OH)\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH = \begin{array}{l} CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ O\text{———}CO \end{array} + H_2O.$$

Prüfung.

Das Butyrolacton bilde eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von vollkommen neutraler Reaction, die bei 202—203° siedet, bei 15° das spec. Gew. 1,1286 zeigt und bei —17° nicht fest wird. Es besitzt den charakteristischen Lactongeruch, ist mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar und scheidet sich aus der nicht zu verdünnten wässerigen Lösung durch Zusatz von kohlensaurem Kalium als Oelschicht ab. Butyrolacton ist mit Wasserdämpfen flüchtig und giebt langsam beim Kochen seiner wässerigen Lösung mit kohlensauren Salzen, rascher beim Kochen mit Barythydrat die Salze der γ-Oxybuttersäure. Auch beim Kochen mit Wasser verwandelt sich ein Theil des Lactons (20%) in die Oxysäure.

α-Angelicalacton, $C_5H_6O_2 = 97{,}8$.



Litteratur: Wolff, Liebig's Ann. 1885, **229**, 249; 1891, **264**, 230; Bredt, Liebig's Ann. 1886, **236**, 229; 1890, **256**, 322.

Durch Erhitzen von Lävulinsäure ist das α-Angelicalacton zwar leicht zu erhalten, aber die Ausbeute, die noch durch die Bildung des isomeren β-Lactons vermindert wird, lässt zu wünschen übrig. Wenn daher ausschliesslich die Gewinnung des festen α-Lactons beabsichtigt wird, wird der von Bredt eingeschlagene Weg (siehe Darstellung II) den Vorzug verdienen.

Darstellung I.

Ausgangsmaterial: Lävulinsäure (S. 254).

In einer Retorte von 1 l Inhalt mit Tubus erhitzt man eine kleine Menge von Lävulinsäure, welche nur eben ausreicht den Boden der Retorte zu bedecken, mit der ganz kleinen Flamme eines mit Schornstein versehenen Bunsenbrenners. Um eine Ueberhitzung der Retortenwände zu vermeiden, muss die Flamme so nahe an den Boden der Retorte gerückt werden, als es die Höhe des Schornsteins nur eben erlaubt; sie wird so regulirt, dass die entwickelten Dämpfe sich an den Retortenwänden condensiren und immer wieder zurückfliessen. Nach etwa ¼stündigem Sieden wird die Retorte soweit erhitzt sein, dass die Dämpfe in den Hals der Retorte übertreten und sich in der Vorlage condensiren. Bei dieser sehr langsamen Destillation bilden sich in der Vorlage 2 Schichten: unten sammelt sich ein gelbes Oel, auf dem eine wässerige Schicht schwimmt. In dem Maasse, als die Destillation vorschreitet, lässt

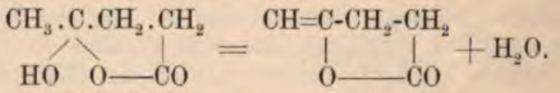
man aus einem kleinen Hahntrichter mit spitz ausgezogenem Rohr geschmolzene Lävulinsäure in die Retorte langsam eintropfen, so dass stets der Boden der Retorte bedeckt bleibt. Am ersten Tage kann man in diesem Apparat nur 200—250 g Lävulinsäure verarbeiten; in den folgenden Tagen etwas mehr, da sich etwas hochsiedender Rückstand in der Retorte bildet, der günstig auf die Wasserabspaltung einwirkt. Wenn die Flamme gut regulirt ist, bedarf der Apparat keiner Aufsicht.

Das aus 2 Schichten bestehende Destillat wird so lange mit gepulvertem Kaliumdicarbonat versetzt, als noch Lösung erfolgt, das nunmehr auf der Salzlösung schwimmende Oel abgehoben und die wässerige Flüssigkeit einmal mit wenig Aether ausgeschüttelt. Diese Operation nimmt man zweckmässig jeden Abend vor, wenn man die Destillation unterbricht. Die vereinigten, durch Filtration geklärten Lactonmengen werden vorsichtig mit etwas frisch ausgeglühtem kohlensaurem Kalium geschüttelt, schnell filtrirt und aus einem Kölbchen mit Hempel'schem Siedeaufsatz im Vacuum fractionirt. Bei 25 mm Druck geht das α-Angelicalacton gegen 50°, bei nur wenig stärkerem Druck bei viel höherer Temperatur über. Man fängt das α-Lacton innerhalb 10° auf, isolirt dann eine Zwischenfraction und erhält schliesslich eine dritte, innerhalb 20—30 Graden siedende Schlussfraction, die auf β-Angelicalacton (siehe unten) verarbeitet wird, das unter 25 mm Druck bei 80° siedet.

Das α-Angelicalacton lässt man in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz ausfrieren; eine Operation, die durch Einwerfen eines Kryställchens reiner Substanz sehr erleichtert wird. Die flüssig gebliebenen Antheile werden von der festen Krystallmasse abgegossen, das α-Angelicalacton wieder geschmolzen und nochmals durch Ausfrieren gereinigt. Die flüssigen Antheile werden mit der oben erwähnten aus α- und β-Angelicalacton bestehenden Zwischenfraction unter gewöhnlichem Druck noch mehrmals destillirt, wobei die zwischen 160 und 170° übergehenden Antheile beim Abkühlen weitere Mengen reinen α-Lactons liefern.

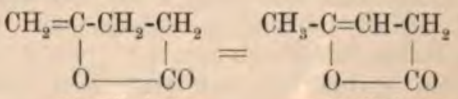
Vorgang.

Die Lävulinsäure scheint zunächst in Oxyvalerolacton überzugehen, welches dann Wasser abspaltet:



Oxyvalerolacton β-Angelicalacton

Das β-Angelicalacton geht beim Erhitzen in das isomere α-Angelicalacton über:



β-Angelicalacton α-Angelicalacton

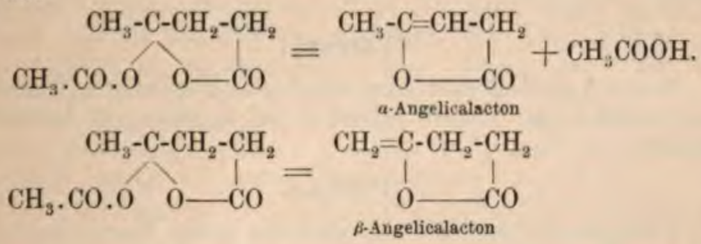
Darstellung II.

Ausgangsmaterial: Acetylllävulinsäure.

Je 50 g Acetyllävulinsäure (s. S. 316) werden aus einer Retorte auf freier Flamme ziemlich rasch erhitzt und das Destillat in einer gekühlten Vorlage aufgefangen. Man übersättigt das stark essigsaure Destillationsprodukt mit gepulvertem saurem kohlensaurem Kali, hebt das als oben schwimmende Oelschicht abgeschiedene Lacton ab und schüttelt die wässerige Flüssigkeit noch einmal mit einer kleinen Menge Aether aus. Das Oel wird mit dem Aetherauszug vereinigt, mit frisch geglühtem kohlensaurem Kali getrocknet und im Vacuum destillirt, wobei α-Angelicalacton neben wenig β-Angelicalacton (Nachlauf) übergeht.

Vorgang.

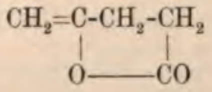
Acetyllävulinsäure spaltet auf zwei verschiedene Arten Essigsäure ab:



Prüfung.

α-Angelicalacton bilde eine wasserhelle, neutrale, flüchtige Flüssigkeit von aromatischem, eigenthümlichem Geruch. Siedepunkt 167°. Erstarrt in der Winterkälte zu einer strahligen, weissen, harten Krystallmasse vom Schmelzpunkt 18—19°; bei langsamer Krystallisation bilden sich grosse wasserhelle Prismen. Löslich in 20—22 Theilen Wasser bei Zimmertemperatur; die Lösung scheidet auf Zusatz von festem Kaliumcarbonat das Lacton ölförmig ab. Geht beim Kochen mit Wasser am Rückflusskühler leicht in Lävulinsäure über. Entfärbt Brom in Schwefelkohlenstofflösung unter Bildung von Dibromvalerolacton (Schmelzpunkt 80°).

β-Angelicalacton, $C_5H_6O_2 = 97{,}8$.



Litteratur: Wolff, Liebig's Ann. 1885, **229**, 254; 1891, **264**, 230; Bredt, Liebig's Ann. 1886, **236**, 229; 1890, **256**, 322.

Darstellung.

Die bei der Destillation der aus Lävulinsäure durch Wasserabspaltung gewonnenen Lactone erhaltene Schlussfraction oder auch der Nachlauf des durch Destillation von Acetylllävulinsäure gewonnenen Angelicalactons (s. oben) wird mit dem anderthalbfachen Gewicht Wasser 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht und nach dem Erkalten mit gepulvertem Kaliumdicarbonat übersättigt. Das unveränderte β-Lacton wird abgehoben, die Flüssigkeit noch mit etwas Aether ausgeschüttelt und nach dem Trocknen durch kurzes Digeriren mit festem Kaliumcarbonat im Vacuum destillirt.

Dem rohen β-Angelicalacton haftet ein merkwürdiger phenolartiger Körper in geringer Menge an, der gewonnen werden kann, indem man die ätherische Lösung des Lactons mit eiskalter sehr verdünnter Natronlauge wäscht und die Lauge nach dem Uebersättigen mit Kohlensäure wieder mit Aether extrahirt. Er riecht intensiv phenolartig und färbt sich in wässeriger Lösung durch Eisenchlorid violett, scheint aber sehr zersetzlich zu sein.

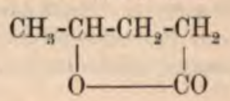
Vorgang.

Das α-Angelicalacton wird durch das Kochen mit Wasser zersetzt, während das isomere β-Lacton viel schwerer in Lävulinsäure übergeht.

Prüfung.

β-Angelicalacton bilde eine auch mit wenig Wasser klar mischbare, wasserhelle Flüssigkeit von aromatischem Geruche. Der Siedepunkt liegt unter 25 mm Druck bei 83—84°. Bei gewöhnlichem Druck geht das Lacton unter Zersetzung bei 208—209° über.

Valerolacton, $C_5H_8O_2 = 99{,}8$.



Litteratur: Fittig u. Messerschmidt, Liebig's Ann. 1881, **208**, 97; Wolff, Liebig's Ann. 1881, **208**, 104; Hjelt, Liebig's Ann. 1883, **216**, 56; Grodzki, Berichte 1884, **17**, 1369; Neugebauer, Liebig's Ann. 1885, **227**, 101.

Da die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Lactone ihre Trennung von anderen Substanzen ausserordentlich erleichtern, dürfte die Reindarstellung des Valerolactons aus den Destillationsprodukten des Holzes (Grodzki) keine Schwierigkeiten bieten; indessen liegen weder über den Gehalt des rohen Holzessigs an Lacton, noch über seine Verarbeitung genauere Angaben vor. Die Darstellung aus Lävulinsäure verläuft

übrigens recht glatt und ist, wenn man mit starkem Amalgam in concentrirter Lösung reducirt, so bequem, dass das Valerolacton als der am leichtesten in beliebigen Mengen darstellbare Repräsentant der einfachen Lactone gelten kann.

Die in der Litteratur vorhandenen Vorschriften zur Reduction der Lävulinsäure leiden an dem Fehler, dass die Operation anfangs in saurer Flüssigkeit vorgenommen wird, wobei viel Amalgam unnütz verbraucht wird und ein Theil der Lävulinsäure durch Bildung von Valeriansäure verloren geht. Neutralisirt man die Lävulinsäure vor dem Beginn der Reaction, so braucht man das Amalgam nicht in so kolossalem Ueberschuss anzuwenden, wie Wolff und Neugebauer vorschreiben. Mit der theoretisch berechneten Menge Natriumamalgam kommt man jedoch trotz aller Vorsicht nicht aus, da sich die Wasserstoffentwickelung nicht völlig vermeiden lässt.

Ausgangsmaterialien: Geschmolzene Lävulinsäure (S. 254), Natriumamalgam.

Darstellung.

In einen emaillirten Eisentopf, der mehr hoch als breit ist und ca. 3 l fasst, bringt man 300 ccm heisses Wasser, 100 g Natronhydrat und 300 ccm geschmolzene[1] Lävulinsäure, kocht bis zur vollständigen Lösung des Natrons und lässt erkalten. Sodann stellt man den Topf in ein grösseres Gefäss mit Eiswasser und trägt, nachdem die Lösung des lävulinsauren Natriums sich auf 0° abgekühlt hat, im Verlauf von 4 Tagen 2 kg 10%iges Natriumamalgam ein, namentlich anfangs in nicht zu grossen Stücken. Man rührt dabei häufig mit einem Porcellanspatel um und lässt, sobald die Mischung breiartig wird, aus einem Hahntrichter Salzsäure zutropfen, die man durch Mischen von 400 ccm concentrirter Säure mit 200 ccm Wasser hergestellt hat. Die Zugabe der Säure findet nur in dem Maasse statt, als sie nothwendig ist, um die Reactionsmasse vor dem Festwerden zu bewahren; namentlich muss die Mischung stets stark alkalisch bleiben und darf niemals eine grossblasige, energische Wasserstoffentwickelung zeigen. Am ersten Tage ist Eiskühlung erforderlich; an den folgenden Tagen genügt auch Kühlung durch fliessendes Wasser. Nachdem alles Amalgam und die verdünnte Salzsäure eingetragen, lässt man im Verlauf von zwei weiteren Tagen noch 250 ccm concentrirte Salzsäure eintropfen. Wenn das Amalgam in dünnflüssiges Quecksilber verwandelt ist, das keinen Wasserstoff mehr entwickelt, so trennt man die Lauge von dem Metall, bringt sie in einen Kolben und wäscht mit 300 ccm Wasser nach, um die an dem Quecksilber haftenden Salzmassen in Lösung zu bringen. Man bedient sich dabei zweckmässig der Saugpipette, um die wässerige Flüssigkeit von dem Metall abzuheben. Die Lösung wird mit 500 ccm rauchender Salzsäure angesäuert, am Rückflusskühler 10 Minuten im Sieden erhalten und wieder abgekühlt. Nun giebt man durch ein Faltenfilter und schüttelt das

[1] Zur Darstellung des Valerolactons kann man auch, ohne die Reinheit des Endprodukts zu beeinträchtigen, die rohe, nicht krystallisirte, braun gefärbte Lävulinsäure verwenden; diese giebt aber natürlich weniger gute Ausbeuten.

Filtrat viermal mit je 200 ccm Aether aus. Die ätherischen Lösungen werden mit einer concentrirten Lösung von Kaliumcarbonat geschüttelt, um etwas unveränderte Lävulinsäure zu entfernen, dann mit frischgeglühter Pottasche entwässert, filtrirt und aus dem Wasserbade abdestillirt. Das Destillat dient wieder zur nächsten Ausschüttelung, da Valerolacton mit Aetherdämpfen etwas flüchtig ist. Das von Aether befreite Lacton wird aus einem Fractionskölbchen destillirt, wobei es direkt sehr constant übergeht. Ausbeute etwa 180 g.

Vorgang.

Durch Reduction von lävulinsaurem Natrium erhält man γ-oxyvaleriansaures Natrium:

$$CH_3.CO.CH_2.CH_2.COONa + 2H = CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.COONa.$$

Die Reductionsmasse darf nicht sauer werden, da das Einwirkungsprodukt von Natriumamalgam auf freie Lävulinsäure Valeriansäure ist.

Beim Kochen in mineralsaurer Lösung geht γ-Oxyvaleriansäure rasch in Valerolacton über:

$$\begin{array}{l} CH_3.CH.CH_2.CH_2 \\ \quad\;\; | \qquad\quad\;\; | \\ \quad OH \qquad COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3.CH.CH_2.CH_2 \\ \quad\;\; | \qquad\quad\;\; | \\ \quad O \text{———} CO \end{array} + H_2O.$$

Das Lacton durch Pottasche aus dem Reactionsprodukt abzuscheiden, wie in der Litteratur allgemein vorgeschrieben wird, bietet keinen Vortheil, da das Valerolacton sich doch nicht als zusammenhängende Oelschicht, sondern milchig zugleich mit viel auskrystallisirenden Salzen abscheidet, so dass die Verwendung von Aether nicht vermieden, sondern der Ausschüttelungsprocess nur durch die Salzmassen erschwert wird.

Prüfung.

Valerolacton bilde eine farblose Flüssigkeit von schwachem, nicht unangenehmem Geruch, die bei 207° siede und bei 0° das spec. Gew. 1,072 zeige. Mit Wasser sei es in jedem Verhältniss zu einer vollkommen neutral reagirenden Flüssigkeit mischbar; beim Kochen nehme die Lösung saure Reaction an. Aus der wässerigen Lösung wird Valerolacton durch kohlensaures Kali ölig abgeschieden. Beim Kochen mit Basen liefert Valerolacton Salze der γ-Oxyvaleriansäure; beim Kochen mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung bildet sich Divalolacton

$$\begin{array}{l} CH_3.CH.CH_2.CH_2 \\ \quad\;\; | \qquad\quad\;\; | \\ \quad O \text{———} C \\ \qquad\qquad\quad \| \\ CH_3.CH.CH_2.C \\ \quad\;\; | \qquad\quad\;\; | \\ \quad O \text{———} CO \end{array}$$

, welches beim Erwärmen mit Natronlauge in die Carbonsäure des Dimethyloxetons (s. S. 319) übergeht.

Isocaprolacton, $C_6H_{10}O_2 = 113,7$.

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2{=}C\text{-}CH_2\text{-}CH_2 \\ \quad\quad\;\; | \quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; O \text{———} CO\end{array}$$

Litteratur: Bredt, Liebig's Ann. 1881, **208**, 55; Erdmann, Liebig's Ann. 1885, **228**, 181.

I. Darstellung aus Terebinsäure (S. 333).

20 g Terebinsäure werden mit einem Gemisch von 32 ccm concentrirter Schwefelsäure und 30 ccm Wasser im Kölbchen am Rückflusskühler erhitzt, unter Zusatz von einem Stückchen Bimsstein zur Vermeidung des Stossens. Die Terebinsäure löst sich rasch und zugleich mit dem Eintreten des Siedens beginnt eine ziemlich lebhafte Entwickelung von Kohlensäure; in dem vorgelegten Barytwasser entsteht binnen kurzer Zeit eine sehr starke Fällung von Baryumcarbonat. Die Flüssigkeit wird 10—12 Stunden im lebhaften Sieden erhalten und dann nach dem Erkalten der klare Kolbeninhalt mit kohlensaurem Natrium übersättigt. Hierbei scheidet sich in reichlicher Menge ein Oel aus, welches durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether von der wässerigen Flüssigkeit getrennt wird. Die ätherischen Auszüge werden mit wenig Wasser gewaschen und über frisch geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers aus dem Wasserbad hinterbleibt ein fast farbloses Oel, welches der Destillation unterworfen wird. Nach einem geringen aus Aetheralkohol bestehenden Vorlauf geht die Gesammtmenge der Flüssigkeit bis zum letzten Tropfen bei 203—206° über.

Die wässerige alkalische Lösung säuert man mit Salzsäure an und schüttelt sie wiederholt mit Aether aus, um die unveränderte Terebinsäure zurückzugewinnen.

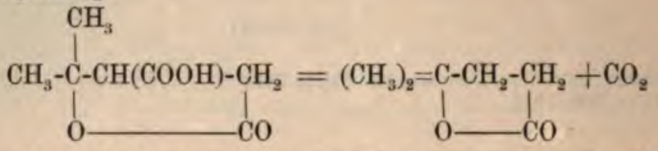
Auch durch einstündiges Kochen von reiner Terebinsäure in einer Kugelröhre unter Rückfluss und nachfolgende Destillation kann man bequem Isocaprolacton gewinnen. Man schüttelt das Destillat mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali, zieht das Lacton mit Aether aus und destillirt. In beiden Fällen beträgt die Ausbeute an völlig reinem, constant siedenden Lacton 40% des Gewichts der angewandten Terebinsäure; bei dem zweiten Verfahren gewinnt man ausserdem eine gewisse Menge Brenzterebinsäure.

II. Darstellung aus Terebinsäurelaugen.

Die dicken gelben Rückstände von der Terebinsäuredarstellung giebt man in eine Retorte und destillirt über freiem Feuer. Das Destillat scheidet sich auf Zusatz von Kaliumdicarbonat in zwei Schichten, von denen man die obere, die aus rohem Isocaprolacton besteht, abhebt, mit ausgeglühtem kohlensaurem Kali trocknet und der Destillation unterwirft.

Vorgang.

Die bei der Destillation von Terebinsäure erfolgende Kohlensäureabspaltung:



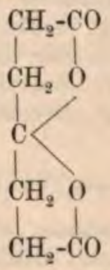
wird auch durch Kochen mit Schwefelsäure erreicht; das Isocaprolacton ist im Gegensatz zum Phenylbutyrolacton gegen mässig concentrirte Säure ganz beständig und polymerisirt sich nicht.

Prüfung.

Isocaprolacton ist eine dünnflüssige farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch und völlig neutraler Reaction, welche bei 207° (Quecksilber ganz im Dampf) siedet. Es löst sich in dem doppelten Volumen Wasser von 0° klar auf, die Lösung trübt sich bei gelindem Erwärmen, wird bei 30—40° undurchsichtig weiss wie Milch und scheidet einen Theil des Lactons in Oeltröpfchen wieder ab. Erwärmt man jetzt weiter, so nimmt die Trübung wieder ab und über 80° wird die Flüssigkeit wieder völlig klar und homogen. Beim langsamen Erkalten treten dann alle beim Erwärmen beobachteten Erscheinungen wieder ein, bis bei 0° die Flüssigkeit wieder ganz klar ist.

Beim Kochen mit den Hydroxyden, sehr langsam beim Kochen mit den Carbonaten der Alkali- und Alkalierdmetalle geht das Isocaprolacton in die Salze der in freiem Zustande sehr unbeständigen Oxyisocapronsäure über.

Dilacton der Acetondiessigsäure, $C_7H_8O_4 = 155,6$.



Litteratur: Volhard, Liebig's Ann. 1887, **242**, 149; 1889, **253**, 207.

Ausgangsmaterial: Rohe Bernsteinsäure.

Requisiten: Beschlagene, tubulirte Retorten von Kaliglas.

Darstellung.

Man beschickt jede Retorte mit 1 kg roher Bernsteinsäure, setzt die Retorte so auf einen Gasofen, dass die Destillationsprodukte in eine Schale abfliessen können und erhitzt mässig. Man erhält die kochende Säure, die sich nach und nach dunkel färbt, 5 bis 6 Stunden lang in ruhigem Sieden, bis eine Probe davon nach dem Erkalten nicht mehr fest wird, sondern butterartig schmierig bleibt. Dann giesst man die flüssige Masse in eine Porcellan- oder Metallschale aus, lässt erkalten und zerdrückt die braunschwarze halbfeste Masse. Man giebt sie in einen Kolben, kocht mit Chloroform aus, lässt erkalten, filtrirt die Chloroformlösung ab und wiederholt dies Ausziehen mit Chloroform mehrere Male. Aus den vereinigten Auszügen destillirt man das Chloroform ab, und kocht den hinterbleibenden Rückstand mit Wasser, wodurch er unter Hinterlassung von wenig braunschwarzem, schmierigen Harz in Lösung geht. Die braune, nach dem Erkalten trübe wässerige Lösung wird mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren des Chloroforms aus diesen Auszügen hinterbleibt ein braunes Oel, welches, um die letzten Reste des Chloroforms daraus zu entfernen, in offener Schale anhaltend auf dem Wasserbade erwärmt werden muss. Nach längerem Stehen erstarrt der Rückstand zu einem braunen Kuchen, der zwischen Filtrirpapier tüchtig ausgepresst wird. Man erhält aus 1 kg roher Bernsteinsäure ca. 215 g an diesem abgepressten Lacton, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol rein und farblos erhalten wird. In grossen, schönen Krystallen erhält man es bei langsamem Verdunsten seiner Lösung in Alkohol und Chloroform.

Vorgang.

Beim Erhitzen der Bernsteinsäure erhält man neben dem Acetondiessigsäuredilacton, welches sich im Sinne der Gleichung:

$$2\,C_4H_6O_4 - CO_2 - 2\,H_2O = C_7H_8O_4$$

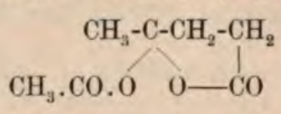
bildet, noch Bernsteinsäureanhydrid, welches beim Behandeln der Schmelze mit Chloroform unlöslich zurückbleibt und nach S. 271 gewonnen wird.

Prüfung.

Acetondiessigsäuredilacton krystallisirt in Blättern oder Prismen, die bei 75° schmelzen und unter 15 mm Druck bei 200—205° ohne Zersetzung sieden. Es ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser sowie in Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff und in Eisessig, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Essigäther und Benzol. Durch Wasser geht es nur bei Siedehitze, durch concentrirte Säuren schon in der Kälte unter Wasseraufnahme in Acetondiessigsäure (S. 255) über. Auch in kalten kohlensauren Alkalien ist das Dilacton fast unlöslich und lässt sich durch vorsichtiges Waschen mit Sodalösung reinigen.

Löse 10 g Dilacton in 10 ccm Methylalkohol, sättige die Lösung mit Salzsäuregas und erwärme unter fortgesetztem Einleiten des Gases eine halbe Stunde auf dem Wasserbade. Beim Eingiessen der abgekühlten Flüssigkeit in Sodalösung scheiden sich 10 g Acetondiessigsäuredimethylester (Schmelzpunkt 56°) ab.

Acetylläyulinsäure, $C_7H_{10}O_4 = 157{,}63$.



Litteratur: Bredt, Liebig's Ann. 1886, **236**, 225; 1890, **256**, 321; Autenrieth, Berichte 1887, **20**, 3191; Volhard, Liebig's Ann. 1892, **267**, 106.

Ausgangsmaterialien: Lävulinsäure (S. 254), Essigsäureanhydrid.

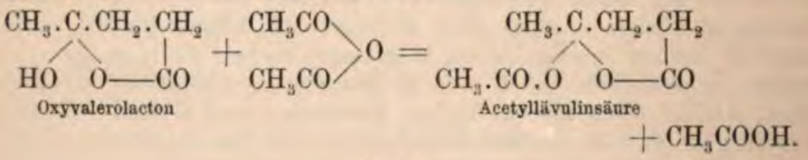
Darstellung.

200 g Lävulinsäure werden in einem Kolben mit 200 g Essigsäureanhydrid gemischt und bis zum Eintritt der Reaction erwärmt. Dann überlässt man die Mischung im verschlossenen Gefäss bei Zimmertemperatur einige Zeit sich selbst.

Nach einigen Tagen ist der Kolbeninhalt zu einem Krystallbrei erstarrt, den man absaugt und mit kalter Sodalösung wäscht. Aus der Mutterlauge destillirt man durch Erhitzen im Paraffinbad im luftverdünnten Raum bei 100° die gebildete Essigsäure sowie das überschüssige Essigsäureanhydrid ab; der Rückstand erstarrt bei Berührung mit einem Kryställchen von Acetylläyulinsäure und kann nach dem Schütteln mit Sodalösung aus Alkohol oder Ligroïn umkrystallisirt werden. Die Ausbeute erreicht nicht das Gewicht der angewendeten Lävulinsäure.

Vorgang.

Die Lävulinsäure scheint zunächst in Oxyvalerolacton überzugehen, welches dann acetylirt wird:



Prüfung.

Acetylläyulinsäure erhält man aus Ligroïn in kleinen weissen Nadeln, aus Alkohol bei langsamer Verdunstung in grossen, wohl

ausgebildeten, salpeterähnlichen Krystallen, die bei 78—79° schmelzen und im Vacuum unter 15 mm Druck ohne wesentliche Zersetzung bei 140° sieden. Sie ist sehr leicht löslich in Chloroform, leicht löslich in heissem, reichlich in kaltem Alkohol, schwer löslich in Ligroïn und kann bei vorsichtiger Behandlung auch aus Wasser, dem man einige Tropfen Alkohol zugesetzt hat, umkrystallisirt werden. Von Sodalösung wird die Acetylävulinsäure in der Kälte nicht angegriffen, erst beim Kochen erfolgt Verseifung. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck tritt bei 160° ein Zerfall ein: es destillirt Essigsäure mit α-Angelicalacton (neben wenig β-Angelicalacton). Vgl. S. 309.

Reibt man 5 g Acetylävulinsäure mit 10 ccm flüssigem Phenylhydrazin in einer Reibschale zusammen, so geht die Säure rasch in Lösung und nach einigem Stehen erstarrt die Mischung. Durch Anreiben und Auswaschen mit Essigsäure sowie Umkrystallisiren aus einem Gemisch gleicher Volumina Alkohol und Eisessig erhält man das in kleinen weissen Prismen vom Schmelzpunkt 180—181° krystallisirende Phenylhydrazon des Lävulinsäurephenylhydrazids.

Phtalid, $C_8H_6O_2 = 133,7$.

$$C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>O.$$

Synonymon: Anhydrid der o-Oxymethylenbenzoësäure.

Litteratur: Kolbe u. Wischin, Zeitschr. f. Chem. **1866**, 315; Raymann, Berichte 1877, **10**, 1180; Hessert, Berichte 1877, **10**, 1445; Wislicenus, Berichte 1884, **17**, 2181; Graebe, Berichte 1884, **17**, 2599; Scherks, Berichte 1885, **18**, 382; Hjelt, Berichte 1886, **19**, 412.

Ausgangsmaterialien: Phtalsäureanhydrid, absoluter Eisessig, Zinkstaub.

Darstellung.

In einem Kolben von ca. 2 l Inhalt löst man 200 g Phtalsäureanhydrid in 1 kg absolutem Eisessig auf dem Wasserbade und trägt in die Lösung Zinkstaub in kleinen Portionen ein. Der Zinkstaub verschwindet beim Umschütteln ohne bemerkbare Wasserstoffentwickelung sehr schnell, indem die Flüssigkeit sich oft bis zum heftigen Sieden erhitzt. Sehr bald beginnt die Ausscheidung von kleinen zarten Nädelchen, welche die Masse zeitweise breiig erstarren lassen. Neu eingetragene Massen von Zinkstaub verschwinden nun nicht mehr vollständig, da sie von der ausgeschiedenen Substanz umhüllt werden. Hat man so ca. 300 g Zinkstaub zugegeben, so wird die beständig auf dem Wasserbade erhitzte Masse wieder dünnflüssiger und jetzt macht sich die Entwickelung von Wasserstoffgas durch blasiges

Auftreiben des schlammigen Bodensatzes bemerkbar. Man saugt die noch heisse Flüssigkeit schnell vom letzteren ab und wäscht den auf dem Filter bleibenden Schlamm noch einige Male mit heissem Eisessig aus. Beim Erkalten scheidet die essigsaure Lösung reichliche Mengen von Diphtalyl aus. Die von dem rohen Diphtalyl abfiltrirte kalte eisessigsaure Lösung verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser. Hierdurch trübt sie sich stark und lässt bald einen reichlichen Niederschlag, welcher aus Hydrodiphtalyl und Hydrodiphtallactonsäure besteht, fallen. Man filtrirt von diesem Gemenge ab und neutralisirt die verdünnte eisessigsaure Lösung annähernd mit Soda.

Die sich ausscheidenden farblosen glänzenden Krystalle von Phtalid werden gesammelt und durch Eindampfen der Mutterlauge auf das halbe Volumen noch weitere Mengen gewonnen. Das rohe Phtalid krystallisirt man aus siedendem Wasser oder aus warmem Aether und Alkohol um.

Neben dem Phtalid lassen sich bei dieser Darstellung mit Vortheil das Hydrodiphtalyl, die Hydrodiphtallactonsäure und Phtalsäure gewinnen.

Die Ausbeute an Diphtalyl und freien Wasserstoffadditionsprodukten beträgt 20—25%, an Phtalid 30—35%, an Phtalsäure 30% des angewendeten Phtalsäureanhydrids.

Vorgang.

Bei der Einwirkung von Zinkstaub auf Phtalanhydrid entsteht ohne Mitwirkung von nascirendem Wasserstoff phtalsaures Zink und Diphtalyl nach der Gleichung

$$4\,C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}O + 2\,Zn = 2\,C_6H_4{<}^{COO}_{COO}{>}Zn + \begin{array}{c} C_6H_4{<}^{CO}_{C}{>}O \\ \| \\ C_6H_4{<}^{C}_{CO}{>}O \end{array}$$

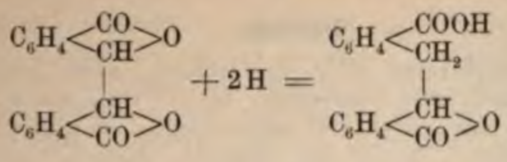
Durch die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff bilden sich die übrigen Produkte, nämlich aus Phtalsäureanhydrid das Phtalid

$$C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}O + 2\,H_2 = C_6H_4{<}^{CH_2}_{CO}{>}O + H_2O$$

aus Diphtalyl zunächst Hydrodiphtalyl:

$$\begin{array}{c} C_6H_4{<}^{CO}_{C}{>}O \\ \| \\ C_6H_4{<}^{C}_{CO}{>}O \end{array} + H = \begin{array}{c} C_6H_4{<}^{CO}_{CH}{>}O \\ | \\ C_6H_4{<}^{CH}_{CO}{>}O \end{array}$$

aus Hydrodiphtalyl endlich als letztes Wasserstoffadditionsprodukt die Hydrodiphtallactonsäure:

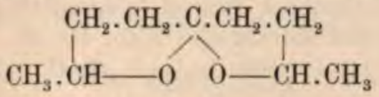


Prüfung.

Phtalid bilde Nadeln (aus kochendem Wasser), welche bei 73° schmelzen. Es ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Das Phtalid lässt sich unverändert destilliren. Sein Siedepunkt liegt unter einem Druck von 750 mm bei 281,5° (corrig. 286,5°). Bei Einwirkung von Aetzalkalien geht das Phtalid in das Natriumsalz der Benzylalkohol-o-carbonsäure $C_6H_4<^{CH_2OH}_{COOH}$ über, welches sich aber schon beim Eindampfen seiner neutralen Lösung zum Theil unter Freiwerden von Alkali in Phtalid zurückverwandelt. Die freie Benzylalkohol-o-carbonsäure schmilzt bei 118° unter Wasserabspaltung.

Mit Cyankalium liefert das Phtalid Benzylcyanid-o-carbonsäure (s. unten).

Dimethyloxeton, $C_9H_{16}O_2 = 155{,}7$.



Litteratur: Fittig u. Rasch, Liebig's Ann. 1890, **256**, 130.

Ausgangsmaterialien: Divalonsäure (Dimethyloxetoncarbonsäure, S. 339).

Darstellung.

20 g Divalonsäure werden in einem Kolben am Rückflusskühler mit einer Mischung von 50 ccm Wasser und 5 ccm Schwefelsäure bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung gekocht. Hierbei bildet sich ein neutrales Oel, welches sich auf der Oberfläche ansammelt. Dasselbe wird durch den Scheidetrichter abgehoben und der noch gelöste Theil durch theilweises Abdestilliren und Abheben des auf dem Destillate schwimmenden Oels gewonnen. Nach einmaliger Fraction wird das Dimethyloxeton als farbloses bei 169,5° siedendes Oel gewonnen.

Vorgang.

$$C_7H_9O_2(CH_3)_2CO.OH = C_7H_{10}O_2(CH_3)_2 + CO_2.$$

Prüfung.

Das Dimethyloxeton bilde eine farblose, stark lichtbrechende neutrale Flüssigkeit vom Siedepunkt 169,5° (Quecksilber ganz im Dampf), welche einen angenehm terpenartigen, an Quitten erinnernden Geruch besitzt. Es ist mit Alkohol, Aether, Chloroform in jedem Verhältniss mischbar und löst sich in ca. 18 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

Durch kohlensaures Kalium wird es aus dieser Lösung wieder abgeschieden. In heissem Wasser ist es schwerer löslich als in kaltem, schon beim gelinden Erwärmen trübt sich daher die concentrirte wässerige Lösung. Mit Wasserdämpfen ist das Dimethyloxeton ausserordentlich leicht flüchtig. Durch Kochen mit verdünnten Säuren oder selbst concentrirten freien Alkalien wird es nicht verändert.

Löse 0,5 g Dimethyloxeton in 10 ccm ammoniakalischer Silberlösung unter Zusatz von einem Tropfen Natronlauge. Beim Erwärmen bildet sich ein Silberspiegel.

Kühle 1 g Dimethyloxeton in einem mit Glasstopfen gut verschliessbaren Cylinder auf 0° ab und füge dazu 10 ccm bei 0° gesättigte eiskalte wässerige Bromwasserstoffsäure. Unter geringer Gelbfärbung löst sich das Oxeton beim Umschütteln auf und aus der Flüssigkeit scheiden sich bei 0° bald schöne Krystalle aus. Dieselben werden mit Chloroform aufgenommen und durch Abheben von der Bromwasserstoffsäure getrennt. Beim freiwilligen Verdunsten des Chloroforms scheidet sich die Bromverbindung $C_9H_{16}Br_2O$ in langen Krystallnadeln ab, welche bei 42° schmelzen und sich sehr leicht in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn lösen; in kaltem Wasser sind sie dagegen nicht löslich.

$$C_9H_{16}O_2 + 2\,HBr = C_9H_{16}Br_2O + H_2O.$$

Phenylbutyrolacton, $C_{10}H_{10}O_2 = 161,6$.

C_6H_5-CH-CH_2-CH_2
| |
O———CO

Litteratur: Fittig, Liebig's Ann. 1881, **208**, 121; v. Pechmann, Berichte 1882, **15**, 890; Jayne, Liebig's Ann. 1883, **216**, 103, 113; H. Erdmann, Liebig's Ann. 1885, **227**, 259; 1885, **228**, 178; Fittig, Liebig's Ann. 1890, **256**, 84.

I. Darstellung aus Phenylparaconsäure.

Ausgangsmaterial: Phenylparaconsäure (S. 341).

Man erhitzt je 20 g reine krystallisirte Phenylparaconsäure mit 100 ccm concentrirter Schwefelsäure und 200 ccm Wasser unter Zu-

satz von einigen Stückchen Bimsstein am Rückflusskühler. Die Phenylparaconsäure löst sich bis auf einen kleinen Rest auf, der ölförmig auf der Flüssigkeit schwimmt. Sobald der Kolbeninhalt ins Sieden kommt, trübt sich die Flüssigkeit stark, es entwickelt sich Kohlensäure und allmählich scheiden sich immer grössere Mengen eines auf der Säure schwimmenden Oeles ab. Nach etwa 6stündigem Erhitzen lässt man erkalten, giesst die Schwefelsäure von dem halbweichen, an der Kolbenwand haftenden Reactionsprodukt ab und wäscht dieses mit Wasser. Dann giesst man Aether und Sodalösung in den Kolben, bringt die Masse durch öfteres Umschütteln in Lösung, hebt im Schüttelcylinder den Aether mit einer Saugpipette (S. 21) ab und schüttelt die alkalische Flüssigkeit noch einmal mit Aether aus. Die ätherische Lösung passirt noch einen kleinen Cylinder mit Wasser, um dann mit ausgeglühtem kohlensaurem Kalium getrocknet und im Wasserbad destillirt zu werden. Der Destillationsrückstand ist reines Phenylbutyrolacton, welches beim Berühren mit einem Krystallsplitter derselben Substanz sofort erstarrt und die Kolbenwandung mit schönen, eisblumenartigen Gebilden überzieht. Man krystallisirt es aus Schwefelkohlenstoff um.

Vorgang.

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{-}CH\text{-}CH(COOH)\text{-}CH_2 \\ \quad | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \quad O \text{———————} CO \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2 \\ \quad | \qquad\qquad | \\ \quad O \text{———} CO \end{array} + CO_2.$$

Ein zu langes Kochen mit Schwefelsäure ist zu vermeiden, da das Phenylbutyrolacton sonst unter Bildung einer bei etwa 180° schmelzenden schwer löslichen polymeren Säure weiter verändert wird.

II. Darstellung.

Ausgangsmaterialien: Benzoylpropionsäure (S. 256); Natriumamalgam (10 %ig).

Zu 20 g Benzoylpropionsäure, die man in 50 ccm 10%iger Natronlauge gelöst hat, giebt man allmählich 200 g 10%iges Natriumamalgam in kleinen Stücken zu und erwärmt schwach auf dem Wasserbade. Von Zeit zu Zeit stumpft man die alkalische Reaction durch verdünnte Salzsäure ab, wobei man etwa 180 ccm einer Mischung aus gleichem Volumen concentrirter Säure und Wasser braucht. Nachdem alles Amalgam eingetragen und die Einwirkung beendet ist, säuert man mit 25 ccm derselben verdünnten Salzsäure an und kocht kurze Zeit am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten macht man mit Soda alkalisch und schüttelt mit Aether aus.

Das nach dem Abdestilliren des Aethers ölförmig hinterbleibende Phenylbutyrolacton muss nochmals in wenig kaltem Aether aufgenommen werden, wobei ein schwerlösliches weisses Nebenprodukt vom Schmelzpunkt 165° hinterbleibt. Das nach dem Verdunsten des Aethers krystallinisch hinterbleibende Phenylbutyrolacton krystallisirt man aus Schwefelkohlenstoff um.

Vorgang.

Benzoylpropionsäure liefert bei der Reduction in alkalischer Lösung Phenyl-γ-oxybuttersäure:

$$C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH + H_2 = C_6H_5\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH,$$

welche beim Kochen mit Salzsäure in ihr Lacton übergeht:

$$C_6H_5\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH = \begin{array}{l} C_6H_5\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2 \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\; | \\ \quad\;\; O\text{———}CO \end{array} + H_2O.$$

III. Darstellung aus Phenylbrombuttersäure.

Ausgangsmaterialien: Phenylisocrotonsäure (S. 222), concentrirte Bromwasserstoffsäure.

20 g gepulverte Phenylisocrotonsäure werden in einem mit Glasstopfen verschliessbaren Pulverglase mit 200 g bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure übergossen, gut durchgeschüttelt und das Gemisch an einem kühlen Orte einige Stunden der Ruhe überlassen. Noch ehe alle Phenylisocrotonsäure in Lösung gegangen ist, scheidet sich Phenylbrombuttersäure reichlich als flockig krystallinische Masse ab. Man saugt ab, befreit die Säure möglichst von der Mutterlauge und krystallisirt, falls man sie rein darstellen will, nach dem Trocknen aus Schwefelkohlenstoff um. Sie schmilzt dann bei 69°. Um die gebromte Säure in das Lacton überzuführen, übergiesst man 25 g davon mit 200 ccm einer 10%igen Sodalösung. Die Flüssigkeit wird milchig und nach einiger Zeit scheidet sich das Phenylbutyrolacton als schweres Oel aus, welches man durch Einstellen in Eiswasser und Einwerfen eines Kryställchen reinen Lactons in fester Form gewinnt. Man saugt das Lacton ab, wäscht es mit Eiswasser und krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff um.

Vorgang.

Phenylisocrotonsäure addirt leicht Bromwasserstoff unter Bildung von Brombuttersäure:

$$C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}COOH + HBr = C_6H_5\text{-}CHBr\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH,$$

welche nicht nur beim Kochen mit Wasser, sondern schon beim Behandeln mit Sodalösung in der Kälte in Phenylbutyrolacton übergeht:

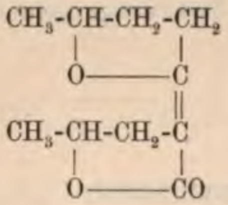
$$C_6H_5\text{-}CHBr\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COONa = \begin{array}{l} C_6H_5\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2 \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\; | \\ \quad\;\; O\text{———}CO \end{array} + NaBr.$$

Prüfung.

Phenylbutyrolacton krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in grossen farblosen Prismen von angenehm aromatischem Geruch, die bei 37° schmelzen und bei 305—306° sieden. Es ist etwas löslich

in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether und wird durch Kochen mit Alkalien in die Salze der Phenyloxybuttersäure übergeführt. Aus diesen Salzen kann mit Mineralsäuren in stark abgekühlter concentrirter Lösung die freie Phenyl-γ-oxybuttersäure gefällt werden. Sie bildet schneeweisse Krystalle vom Schmelzpunkt 75°. Sie lässt sich aus lauwarmem Wasser umkrystallisiren, auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure trübt sich jedoch die warme Lösung sofort unter Ausscheidung von Phenylbutyrolacton.

Divalolacton, $C_{10}H_{14}O_3 = 181,6$.



Synonymon: Divalerolacton.

Litteratur: Fittig u. Rasch, Liebig's Ann. 1890, **256**, 126.

Ausgangsmaterialien: Valerolacton (S. 310), Natriummetall.

Darstellung.

In einem Kolben von 200 ccm Inhalt werden 12,5 g metallisches Natrium in 125 g völlig absoluten Alkohols gelöst und in die Lösung 50 g Valerolacton eingetragen. Unter gelinder Erwärmung tritt Gelbfärbung der Masse ein. Letztere wird nun am Rückflusskühler ca. 12 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und darauf der überschüssige Alkohol aus einem Kochsalzbade abdestillirt. Es bleibt eine Natriumverbindung als gelbrothe, fluorescirende gallertartige Masse zurück. Diese wird in wenig kaltem Wasser gelöst und alsdann mit verdünnter Salzsäure unter guter Kühlung angesäuert. Dabei fällt ein bräunlich gefärbtes, schweres Oel aus, das mit Aether aufgenommen und von der Flüssigkeit abgehoben wird. Von dem Aether durch freiwilliges Verdunsten befreit, wird das Produkt zur Entfernung geringer Verunreinigungen, die aus kleinen Quantitäten von Säure und etwas unverändertem Valerolacton bestehen, mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, dann wieder mit Aether aufgenommen und die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet. Das so erhaltene Produkt stellt ein schwach gelblich gefärbtes, sehr zähflüssiges Oel dar.

Vorgang.

Das Divalolacton entsteht durch Zusammentreten von 2 Molekülen Valerolacton unter Wasseraustritt.

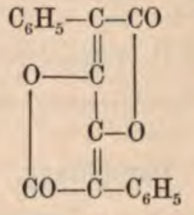
$$2\,C_5H_8O_2 = C_{10}H_{14}O_3 + H_2O.$$

Prüfung.

Das Divalolacton bilde ein schwach gelblich gefärbtes, sehr zähflüssiges Oel, welches bei längerem Stehen im Exsiccator zu einer festen wachsartigen Masse erstarrt. Wird diese feste Masse mit Filtrirpapier abgepresst, so schmilzt sie unter vorherigem Erweichen bei 32°.

Beim Kochen mit Wasser und verdünnten Säuren findet geringe Zersetzung unter Bildung von Dimethyloxeton statt. Beim längern Erwärmen mit Natronlauge geht das Divalolacton in divalonsaures Natrium über.

Pulvinsäuredilacton, $C_{18}H_{10}O_4 = 289{,}3$.



Litteratur: Spiegel, Liebig's Ann. 1883, **219**, 1; Volhard, Abhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Halle a. S. 1892, **17**, 13; Schenck, Dissertation, Halle a. S. 1894, S. 4.

Ausgangsmaterial: Dinitril der Diphenylketipinsäure (siehe unten).

Darstellung.

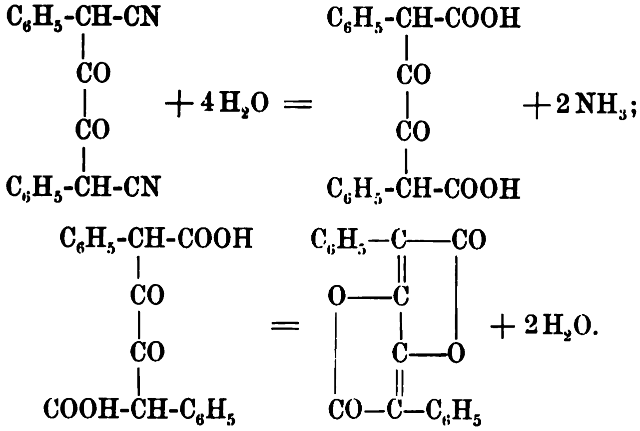
In einem Kolben von ca. 1 l Inhalt werden 100 g Diphenylketipinsäuredinitril mit einer Mischung von 100 ccm Schwefelsäure und 120 ccm Wasser (60%ige Lösung) so lange erhitzt, bis die ganze Masse körnig geworden ist, was 2—4 Stunden in Anspruch nimmt. Das Reactionsprodukt wird abgesaugt, getrocknet, mit Aether angerieben und wieder abgesaugt. Hierbei bleiben Pulvinsäuredilacton und unverändertes Dinitril zurück. Letzteres wird durch Behandeln mit kohlensaurem Natron entfernt.

Die ätherische Lösung wird auf Pulvinsäure verarbeitet.

Durch Umkrystallisiren aus Eisessig wird das Dilacton rein erhalten. Die Ausbeute beträgt 84,5% der Theorie, wenn man die

als Nebenprodukt gewonnene Pulvinsäure (S. 342) durch Kochen mit Acetanhydrid ebenfalls auf Lacton verarbeitet.

Vorgang.



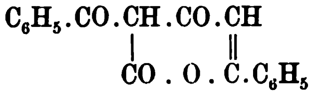
Prüfung.

Das Dilacton der Pulvinsäure krystallisire aus Eisessig beim langsamen Erkalten in glänzenden, durchsichtigen, gelben Nadeln, welche bei 220—221° schmelzen. Es löst sich nicht in Wasser oder wässerigen Alkalien, wenig in kochendem Benzol, aus dem es beim Erkalten in sehr feinen Nädelchen krystallisirt; etwas reichlicher wird es von kochendem Toluol oder Chloroform aufgenommen.

Löse 2 g Dilacton in einer Lösung von Aetzkali in Methylalkohol. Verdünne die Lösung mit Wasser und übersättige mit Essigsäure. Es entsteht ein Niederschlag von hellgelben Flocken. Derselbe wird abfiltrirt und aus Weingeist umkrystallisirt.

Beim Erkalten schiessen glänzende Blättchen und Nadeln von Vulpinsäure an, welche bei 146—148° schmelzen.

Dehydrobenzoylessigsäure, $C_{18}H_{12}O_4 = 291{,}3$.



Litteratur: Baeyer u. Perkin, Berichte 1884, **17**, 64; Perkin, Journ. of chem. Soc. 1885, **47**, 278.

Ausgangsmaterial: Rückstand von der Darstellung des Benzoylessigesters.

Darstellung.

Aus dem bei der Darstellung des Benzoylessigesters (S. 301) gebliebenen Rückstande krystallisirt beim Erkalten Dehydrobenzoylessigsäure aus, bei Einhaltung der angegebenen Mengenverhältnisse etwa 20 g. Man saugt ab, destillirt aus der Mutterlauge im Vacuum die leichten flüchtigen Theile ab (aus Benzoylessigester bestehend) und kann aus dem Destillationsrückstande eine neue Krystallisation erzielen. Die rohe Säure krystallisirt man aus Alkohol oder besser verdünnter Essigsäure um.

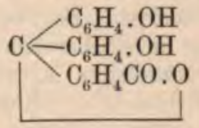
Vorgang.

$$2\,C_9H_7O_3.C_2H_5 = C_{18}H_{12}O_4 + 2\,C_2H_6O.$$

Prüfung.

Lange gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 171—172°. Die alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid tief orangeroth gefärbt.

Phenolphtaleïn, $C_{20}H_{14}O_4 = 317,1$.



Litteratur: Baeyer, Berichte 1876, **9**, 120; Liebig's Ann. 1880, **202**, 69.

Ausgangsmaterialien: Phtalsäureanhydrid, Phenol.

Darstellung.

Zu einer heiss bereiteten und auf 115° abgekühlten Lösung von 250 g Phtalsäureanhydrid in 200 g concentrirter destillirter Schwefelsäure setzt man 500 g geschmolzenes Phenol hinzu und erwärmt 10—12 Stunden auf 115—120° mit der Vorsicht, dass das Thermometer auch nicht vorübergehend über 120° steigt. Die noch heisse Schmelze wird darauf in kochendes Wasser gegossen und unter öfterem Erneuern des Wassers so lange ausgekocht, bis der Geruch nach Phenol verschwunden ist. Der nach dem Auskochen erhaltene gelbe körnige Rückstand wird mit warmer, sehr verdünnter Natronlauge ausgezogen, welche das Phtaleïn mit tief violetter Farbe löst, während die als Nebenprodukte gebildeten Phtaleïnanhydride [1]

[1] Vgl. Richard Meyer, Berichte 1893, **26**, 204.

zurückbleiben. Nach dem Erkalten fällt man die Flüssigkeit mit Essigsäure, versetzt mit einigen Tropfen Salzsäure und lässt die Mischung 24 Stunden stehen. Die ganze Menge des in der Flüssigkeit enthaltenen Phtaleïns setzt sich dabei als sandiges, gelblich-weisses Pulver ab, welches für die meisten Verwendungen rein genug ist. Zur vollständigen Reinigung werden 10 Theile des Rohproduktes mit 60 Theilen absolutem Alkohol und 5 Theilen trockener Thierkohle 1½ Stunde am Rückflusskühler gekocht, die Masse durch ein Faltenfilter heiss filtrirt, die Thierkohle noch mit 20 Theilen siedendem Alkohol nachgewaschen und das Filtrat durch Abdestilliren auf ⅔ des Volumens eingeengt. Auf Zusatz von Wasser trübt sich diese alkoholische Lösung milchig und setzt nach einigem Stehen mit Harztröpfchen verunreinigte Phtaleïnkrystalle ab. Um dieses Harz zu entfernen, versetzt man die alkoholische Lösung in Portionen von 50 ccm mit 350 ccm kalten Wassers, schüttelt einmal kräftig durch, lässt einige Secunden stehen und trennt von den ausgeschiedenen Harztropfen schnell durch Coliren. Die durchgegossene Flüssigkeit wird in einem Kolben im Wasserbade schnell erhitzt, wobei die milchige Trübung unter Abscheidung eines weissen Krystallpulvers verschwindet. Man erhitzt den offenen Kolben 1—1½ Stunden auf dem Wasserbade, giesst dann die Flüssigkeit ab und erhitzt noch so lange auf dem Wasserbade, bis die Abscheidung von Krystallen aufhört.

Die Ausbeute an reinem Phtaleïn beträgt bei gut geleiteter Operation ca. 75% des Phtalsäureanhydrids.

Vorgang.

$$2C_6H_6O + C_8H_4O_3 = C_{20}H_{14}O_4 + H_2O.$$

Prüfung.

Phenolphtaleïn bilde ein körniges farbloses oder schwach gelbliches Krystallpulver, welches wenig löslich in heissem Wasser ist. In Alkohol, Holzgeist oder Essigsäure ist das Phtaleïn leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen glänzenden, zu Krusten vereinigten Krystallen. In frisch gefälltem amorphen Zustande schmilzt das Phtaleïn unter Wasser bei 100° zu einer harzähnlichen Masse zusammen, das krystallinische schmilzt dagegen unter diesen Umständen nicht. Für sich erhitzt schmilzt die Substanz bei 250—253° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei 217—210° zu einer firnissartigen, von Sprüngen durchsetzten glasigen Masse erstarrt. Beim stärkeren Erhitzen zersetzt sich die Substanz unter Bräunung und es entwickeln sich Dämpfe, welche nach Phenol riechen und zum Husten reizen.

Löse ein Körnchen Phenolphtaleïn in 10 ccm verdünntem Weingeist und gieb zu der einen Hälfte der Lösung einen Tropfen Sodalösung. Unter intensiver Rothfärbung bildet sich das Natronsalz des Phenolphtaleïns. Auf dieser Eigenschaft beruht die Verwendung

des Phenolphtaleïns als Indicator bei der Maassanalyse. Zu der anderen Hälfte gieb 1 ccm concentrirte Kalilauge (1 : 1) und lasse einige Minuten in der Kälte stehen. Die anfangs intensiv rothe Lösung entfärbt sich allmählich wieder vollständig. Bereits beim Aufkochen der entfärbten Lösung röthet sie sich wieder. Die Zusammensetzung und Constitution der farblosen Verbindung ist nicht bekannt; das rothe Salz ist als Chinonderivat

$$CO{<}\begin{matrix}CH{=}CH\\CH{=}CH\end{matrix}{>}C{=}C{<}\begin{matrix}C_6H_4.OH\\C_6H_4.COOK\end{matrix}$$

aufzufassen [1].

---

[1] Vgl. Friedländer, Berichte 1893, **26**, 173.

VII. Lactonsäuren.

Cumalinsäure, $C_6H_4O_4 = 139{,}6$.

```
O—CH=C.COOH
|      |
CO-CH=CH
```

Synonymon: Formylglutaconsäureanhydrid.

Litteratur: Pechmann, Liebig's Ann. 1891, **264**, 272.

Ausgangsmaterialien: Aepfelsäure; Vitriolöl mit 10% Anhydridgehalt.

Darstellung.

Je 50 g trockene Aepfelsäure in groben Stücken werden in einem Literkolben mit einem Gemenge von 40 ccm gewöhnlicher concentrirter und 45 ccm rauchender Schwefelsäure von 10% Anhydridgehalt übergossen, und, nachdem man einen Stopfen mit kurzem Steigrohr aufgesetzt hat, unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbad erhitzt. Die Aepfelsäure löst sich bald auf, während unter ziemlich heftigem Schäumen die Flüssigkeit allmählich eine braune Färbung annimmt. Das in regelmässigem kräftigen Strome entweichende Kohlenoxydgas zündet man an, falls man nicht vorzieht, es in einem Gasometer zu sammeln. Wenn kein brennbares Gas mehr entweicht und auch nach starkem Umschütteln kein Aufschäumen mehr stattfindet, ist die Operation beendet. Dieser Punkt tritt nach 1½—2 Stunden ein. Das gelbbraune Reactionsprodukt soll vollkommen klar sein, eine Probe davon muss nach dem Vermischen mit dem doppelten Volumen Wasser beim Abkühlen eine reichliche gelbe Fällung geben.

Fünf solche Portionen werden zusammen in einen Hahntrichter gefüllt und unter Umrühren auf 1 kg fein gestossenes Eis getropft. Dabei scheidet sich die Cumalinsäure als helles, schwach graugelb gefärbtes Krystallpulver ab. Die später auskrystallisirenden Antheile setzen sich an die Gefässwandung in Gestalt fast weisser Krusten ab.

Man lässt über Nacht stehen, saugt am folgenden Tage auf einem Nutschenfilter ab und wäscht einigemal mit möglichst wenig eiskaltem Wasser aus, bis der Ablauf mit Chlorbaryum nur noch eine geringe Fällung giebt. Schliesslich wird auf porösen Tellern getrocknet.

Die Mutterlaugen, welche noch bedeutende Mengen von Cumalinsäure enthalten, werden sechsmal mit Aether ausgezogen. Die Auszüge schüttelt man mit Chlorcalcium durch, verdampft einen Theil des Aethers und lässt die concentrirte ätherische Lösung in einer offenen Schale verdunsten. Der manchmal etwas syrupöse Rückstand wird auf Thonteller gebracht und schliesslich mit etwas Aether gewaschen.

250 g Aepfelsäure geben 75—88 g direkt auskrystallisirende, rohe Cumalinsäure. Durch Extrahiren mit Aether erhält man weiter 15—20 g, welche allerdings mit mehr oder weniger Fumarsäure verunreinigt sind. Die Gesammtausbeute an Cumalinsäure beträgt 80% der Theorie.

Die so dargestellte Cumalinsäure ist für die meisten Zwecke von genügender Reinheit. Vollständig rein erhält man die Cumalinsäure, wenn man das Rohprodukt in der 30fachen Menge Wasser bei 70—80° löst und bei dieser Temperatur mit Thierkohle bis zur Entfärbung schüttelt. Durch mehrfaches Extrahiren mit Aether erhält man aus der Lösung ein farbloses Krystallpulver, welches aus Holzgeist in schönen, kaum gefärbten, etwa stecknadelkopfgrossen Prismen krystallisirt.

Vorgang.

$$COOH.CH_2.CH(OH).COOH = COOH.CH_2.CHO + HCOOH.$$

Die Ameisensäure zerfällt in Wasser und Kohlenoxyd, der Halbaldehyd der Malonsäure condensirt sich aber nach der Gleichung

$$2\,COOH.CH_2.CHO = C_6H_4O_4 + 2\,H_2O.$$

Prüfung.

Die rohe Cumalinsäure bilde ein graugelbes Pulver, die reine Substanz kleine farblose Prismen. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen färbt sie sich bei 200° röthlich und schmilzt bei 205—210° unter partieller Zersetzung. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt ein Theil unzersetzt in Form eines namentlich an den Rändern rosagefärbten Anflugs. Die Säure ist in kaltem Wasser wenig löslich, mehr in heissem; beim Kochen dieser Lösung entweicht Kohlensäure, gleichzeitig färbt sich die Flüssigkeit braun und riecht nach Crotonaldehyd. Von Holzgeist, Alkohol und Essigsäure wird die Säure ziemlich leicht gelöst, schwieriger von Aether, Aceton und Essigäther, gar nicht von Ligroïn, Chloroform und Benzol. Cumalinsäure reducirt Fehling'sche Lösung und kann an folgenden Reactionen erkannt werden.

Beim Erhitzen im Reagensrohr erhält man ein weisses Sublimat mit rosarothem Anflug.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt der Geruch nach Crotonaldehyd auf.

Ammoniakalische Silberlösung wird beim Kochen nach 1/2 Minute reducirt.

Uebergiesse 2 g der reinen, gepulverten Säure mit 2 ccm concentrirter Schwefelsäure, schüttle bis zur Lösung, gieb 2 ccm Methylalkohol hinzu und erwärme 1 Minute gelinde. Hierauf verdünne mit 5 ccm Eiswasser, filtrire und extrahire einmal mit Aether. Nach Verdunstung des Aethers hinterbleibt der Cumalinsäuremethylester (Schmelzpunkt 73—74°).

Versetze eine kleine Probe des Esters mit etwas Methylalkohol und Anilin. Nach kürzerem oder längerem Stehen krystallisirt Cumalanilidsäuremethylester aus, welcher aus Holzgeist umkrystallisirt, bei 137—140° schmilzt und sich leicht in wenig concentrirtem Ammoniak löst. Kocht man diese Lösung, so trübt sie sich nach einiger Zeit infolge der Ausscheidung eines farblosen Oeles (Phenyloxynicotinsäureester).

Eine etwas grössere Menge Cumalinsäuremethylester (1 g) trage allmählich in kalt gehaltenes, 15%iges Ammoniak und koche nach erfolgter Lösung zur Verseifung des entstandenen Oxynicotinsäureesters mit 5 ccm Natronlauge (1 : 5) fünf Minuten lang. Durch Einleiten von schwefliger Säure in die erkaltete Flüssigkeit scheidet sich die Oxynicotinsäure in Form eines schweren, farblosen Krystallpulvers ab. Die Oxynicotinsäure schmilzt aus 50%iger Essigsäure umkrystallisirt bei etwa 303°.

Valerolactoncarbonsäure, $C_6H_8O_4 = 143{,}7$.

```
       COOH
        |
CH3-C-CH2-CH2
    |      |
    O——————CO
```

Litteratur: Bredt, Liebig's Ann. 1881, **208**, 62; Krekeler, Berichte 1886, **19**, 3269; Krekeler u. Tollens, Liebig's Ann. 1887, **238**, 288.

Ausgangsmaterialien: Lävulinsäure (S. 254); käufliches Cyankalium.

Requisiten: Eis; Kältemischung.

Darstellung.

Man giebt 100 g gut gepulvertes Cyankalium in einen Kolben von 1 l Inhalt, befeuchtet mit 10 ccm Wasser, kühlt gut mit

Eiswasser ab und lässt 100 g geschmolzene Lävulinsäure unter Umschütteln langsam zutropfen. Die Mischung lässt man in einem lose verschlossenen Gefäss 24 Stunden lang an einem kühlen Orte stehen und giebt danach tropfenweise unter Kühlung in einer Kältemischung 130 ccm rauchende Salzsäure zu. Das Gemenge bleibt nun 3—4 Tage sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit hat sich das gebildete Cyanlacton als Oel auf der Mischung abgeschieden. Man trennt es im Scheidetrichter ab und entzieht der sauren Flüssigkeit durch 4—5maliges Ausschütteln mit Aether den Rest des Lactons. Das nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Cyanlacton kocht man mit 150 ccm rauchender Salzsäure 1 Stunde lang am Rückflusskühler und entzieht der sauren Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether die gebildete Lactonsäure. Um diese von unveränderter Lävulinsäure zu trennen, löst man den nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibenden Rückstand in Wasser und versetzt in der Wärme in einer Porcellanschale mit so viel Aetzbaryt, dass auch bei längerem Kochen die Flüssigkeit alkalisch bleibt. Nach einiger Zeit scheidet sich aus der heissen concentrirten Lösung das methyl-γ-oxyglutarsaure Baryum als sandiges Pulver ab, das man, um anhaftendes lävulinsaures Baryum zu entfernen, mehrere Male mit heissem Wasser auswäscht. Man zersetzt das Salz mit der berechneten Menge Schwefelsäure, wobei man den Endpunkt der Reaction dadurch controllirt, dass man mittelst eines Haarröhrchens Proben vom Rande der Flüssigkeit entnimmt und auf Schwefelsäure prüft. Das Filtrat dampft man auf dem Wasserbade zur Trockne. Man erhält syrupöse Oxymethylglutarsäure, die auch im Exsiccator nicht erstarrt, aber beim längeren Erwärmen im Wasserbad sich in schneeweisse krystallinische Valerolactoncarbonsäure verwandelt. Durch Auflösen in wenig Wasser und Impfen mit einem Krystall von reiner Valerolactoncarbonsäure erhält man die Säure leicht in reinem, gut krystallisirtem Zustande.

Vorgang.

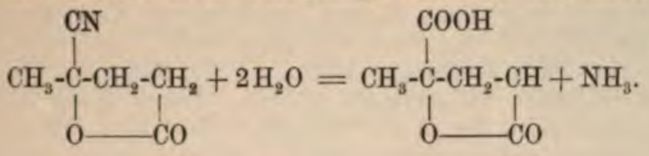
Lävulinsäure und Cyankalium treten zu einer Oxycyancarbonsäure zusammen:

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH + KCN = CH_3\text{-}\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle CN}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOK,$$

welche beim Freiwerden aus ihren Salzen in Cyanvalerolacton übergeht:

$$\underset{CN\ \ OH}{CH_3\text{-}\underset{/\ \backslash}{C}\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOK} + HCl = CH_3\text{-}\overset{\displaystyle CN}{\overset{|}{C}}\text{-}CH_2\text{-}CH_2 + KCl.$$
$$\underset{\text{O———CO (Ringschluss zwischen C und }CH_2\text{)}}{}$$

Aus diesem entsteht durch Verseifung die Valerolactoncarbonsäure:



Prüfung.

Valerolactoncarbonsäure krystallisirt in schönen Nadeln oder Prismen, die bei 68—70° schmelzen und im Vacuum fast unzersetzt bei 200—215° sieden. Die Säure ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, aber in reinem Zustand wenig zerfliesslich. Löse 1 g der Säure in 10 ccm Wasser, gieb abwechselnd einige Tropfen Jodjodkaliumlösung (15 g Jod, 15 g Jodkalium, 30 ccm Wasser) und Natronlauge hinzu, so dass die Flüssigkeit zuerst gelb und dann farblos wird: es darf kein krystallinischer Niederschlag von Jodoform entstehen. Tritt dieser auf, so ist die Valerolactoncarbonsäure noch mit Lävulinsäure verunreinigt.

Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4 = 157,6$.

Litteratur: Mielck, Liebig's Ann. 1876, **180**, 47; Geisler, Liebig's Ann. 1881, **208**, 37; Erdmann, Liebig's Ann. 1885, **228**, 179.

Vermuthlich sind es nur ganz bestimmte Körper aus der Terpenreihe, welche bei der Oxydation in Terebinsäure übergehen, die sich aber beim Kochen des Terpentinöls mit Salpetersäure nur in geringer Menge als Zwischenprodukte bilden. Vor der Hand ist jedoch das Terpentinöl trotz der geringen Ausbeute wegen seiner Wohlfeilheit die einzige Substanz, die als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Terebinsäure empfohlen werden kann.

Ausgangsmaterialien: Terpentinöl; essigsaures Blei.

Requisiten: Ein Glasballon von ca. 30 l Inhalt.

Darstellung.

Man beschickt einen dünnwandigen Glasballon von ca. 30 l Inhalt mit 8 kg verdünnter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,18 und erhitzt ihn in schräger Stellung auf einem Gasofen, welcher zur grösseren Sicherheit zweckmässig in einer geräumigen Thonschüssel

steht, vorsichtig bis zum Sieden. Die seitlich gestellte Mündung des Glasballons ist mit einem doppelt durchbohrten Kork geschlossen. Durch die eine Bohrung führt das lange Rohr eines Hahntrichters, welches zur Spitze ausgezogen gerade in der Mitte des Glasballons über der siedenden Salpetersäure mündet. Durch dieses Rohr lässt man Terpentinöl in der Weise zutropfen, dass eine lebhafte, aber nicht zu stürmische Oxydation erfolgt. Niemals dürfen sich grössere Mengen von unoxydirtem Terpentinöl oder von harziger Substanz auf der Salpetersäure ansammeln. Die Kühlvorrichtungen müssen sehr ausgiebig sein, um die Mengen der auftretenden Gase und Dämpfe zu bewältigen. Zweckmässig schliesst sich an den Ballon zuerst ein geräumiger Vorstoss, aus dem die Dämpfe dann in einen langen gläsernen Kugelkühler treten. Die uncondensirten Gase leitet man in die untere Oeffnung eines Bunsenbrenners. Bei ausreichender Kühlvorrichtung kann man, während die Salpetersäure im ständigen Sieden bleibt, im Laufe eines Tages etwa 1 kg Terpentinöl eintropfen lassen, womit die Oxydationskraft der 8 kg Salpetersäure erschöpft zu sein pflegt, so dass man zum nächsten Tag den Ballon mit neuer Säure beschicken muss.

Bei der Reaction treten nicht nur sehr reichlich rothe Dämpfe auf, sondern es entweichen auch Blausäure und erhebliche Mengen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Wenn die Entwickelung von rothen Dämpfen fast aufgehört hat, so lässt man den Inhalt des Ballons auf etwa 40° erkalten, giesst die Flüssigkeit von etwas auf der Oberfläche schwimmendem rothbraunen Harz ab und dampft sie in einer grossen Porcellanschale, zuletzt auf dem Wasserbade, zur Syrupsconsistenz ein. Den Rückstand, eine dunkel rothgelbe Masse, füllt man noch heiss in einen geräumigen Kolben und oxydirt ihn hier zuerst mit gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure und nachher unter zeitweiligem Zusatz von rauchender Salpetersäure weiter, bis man eine hellgelbe schleimige Masse erhält, die zur Abscheidung von nebenbei gebildeter Terephtalsäure mit ziemlich viel Wasser versetzt und filtrirt wird. Aus dem eingedampften Filtrat krystallisirt die Terebinsäure rasch farblos aus. Sie ist aber immer noch verunreinigt mit kleinen Mengen einer stickstoffhaltigen Säure. Diese ist in Aether leicht löslich und kann durch einmaliges Ausziehen der krystallisirten Terebinsäure mit Aether leicht entfernt werden.

Sollte durch die Oxydation mit rauchender Salpetersäure die bei der Behandlung von Terpentinöl mit Salpetersäure stets in sehr erheblicher Menge auftretende Oxalsäure noch nicht völlig zerstört sein, so löst man die krystallisirte Terebinsäure in Wasser und setzt so lange Bleiacetatlösung zu, als noch ein Niederschlag von oxalsaurem Blei entsteht. Das Filtrat behandelt man mit Schwefelwasserstoff, filtrirt vom Schwefelblei ab und dampft bis zur beginnenden Krystallisation ein.

Die Ausbeute an krystallisirter Terebinsäure beträgt 4% vom Gewicht des angewandten Terpentinöls.

Vorgang.

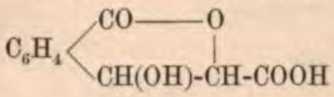
Terpentinöl liefert bei der Behandlung mit verschiedenen Oxydationsmitteln (Permanganat, Chromsäure, Salpetersäure) sehr verschiedene Produkte, unter denen, bei den hier angewandten Bedingungen, die Terebinsäure vorherrscht.

Prüfung.

Terebinsäure krystallisirt aus Alkohol in grossen, monoklinen Krystallen, die bei 174° schmelzen, sich aber schon bei 100° zu verflüchtigen anfangen. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, viel mehr in siedendem. Bei der Destillation zerfällt sie in Kohlensäure und Isocaprolacton (S. 313); auch Brenzterebinsäure tritt dabei auf. Durch Kochen mit mässig concentrirter Schwefelsäure geht sie in Isocaprolacton über. Concentrirte Schwefelsäure löst Terebinsäure in der Kälte unverändert, beim Erwärmen entwickelt sich schweflige Säure. Von rauchender Salpetersäure wird sie nicht angegriffen.

---

o-Carbolactonphenylglycerinsäure, $C_{10}H_8O_5 = 207,5$.



Synonyma: δ-Lacton der o-Carbonphenylglycerinsäure, der o-Phenylglycerincarbonsäure.

Litteratur: Bamberger u. Kitschelt, Berichte 1892, **25**, 133, 888; Zincke u. Scharfenberg, Berichte 1892, **25**, 400; Zincke, Berichte 1892, **25**, 1168.

Ausgangsmaterialien: β-Naphtochinon, concentrirte Chlorkalklösung[1].

Darstellung.

β-Naphtochinon wird in Mengen von 3 g mit Wasser zu einem feinen Brei verrieben und dann unter gutem Umrühren 80—90 ccm einer concentrirten Chlorkalklösung zugesetzt; es tritt starke Erwärmung ein und das β-Naphtochinon geht bis auf einige Flocken von Dichinon rasch in Lösung, manchmal findet auch Entwickelung

---

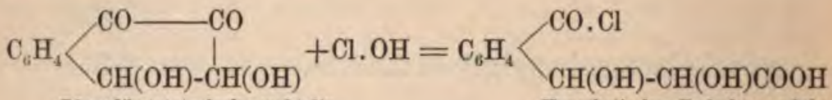
[1] Zur Herstellung der Lösung werden 500 g guter Chlorkalk mit 1 l Wasser gut verrieben, das Ganze auf ein Filter gebracht und mit so viel Wasser nachgewaschen, dass 1½ l Lösung entsteht. Oder man presst den Chlorkalk in dicke Scheiben, übergiesst diese in einem grossen Pulverglas mit wenig Wasser, lässt gut verschlossen einige Tage stehen und trennt die grüne Lösung durch Decantiren von den extrahirten Stücken.

von Chlor statt. Nach kurzer Zeit, rascher beim Umrühren, scheidet die Lösung ein weisses krystallinisches Salz aus, welches nach völligem Erkalten abfiltrirt, mit etwas Wasser gewaschen und nun in heissem Wasser vertheilt (auf 3 g β-Naphtochinon 150—160 ccm) mit concentrirter Salzsäure zersetzt wird. Man filtrirt heiss; beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil der Säure ab, der Rest wird durch Eindampfen gewonnen. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, event. unter Zusatz von etwas Thierkohle, wird die Säure gereinigt.

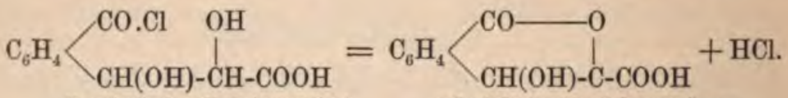
Die Ausbeute beträgt 70—75% des angewandten Chinons.

Vorgang.

Das β-Naphtochinon geht zuerst wahrscheinlich durch Addition von unterchloriger Säure in ein Chlorhydrin über, welches dann Chlor gegen Hydroxyl austauscht. Das erste isolirbare Reactionsprodukt ist der Körper $C_{10}H_8O_4$, ein hydrirtes Dioxynaphtochinon (Dioxydiketotetrahydronaphtalin). Durch weitere Aufnahme von unterchloriger Säure findet Spaltung des Ringes statt und das entstandene Säurechlorid geht unter Austritt von Salzsäure in die Lactonsäure über:



Dioxydiketotetrahydronaphtalin — Hypothetisches Zwischenprodukt

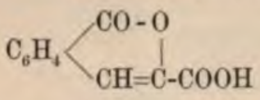


Hypothetisches Zwischenprodukt — o-Carbolactonphenylglycerinsäure

Prüfung.

Die o-Carbolactonphenylglycerinsäure krystallisire aus heissem Wasser in schmalen langen schiefwinkligen Tafeln, welche sich leicht spalten lassen, oder auch in rhombischen, sich an einander reihenden Blättchen; häufig haben die Krystallisationen grosse Aehnlichkeit mit denen der Phtalsäure. Bei langsamer Krystallisation entstehen glänzende, oft recht gut ausgebildete Krystalle von monoklinem Habitus. In Benzol, Chloroform und Aether ist die Säure schwer, in heissem Alkohol und heisser Essigsäure leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 202°; die Schmelze erstarrt glasartig.

i-Cumarincarbonsäure, $C_{10}H_6O_4 = 189{,}5$.



Synonyma: o-Carbolactonphenyl-α-oxyacrylsäure, Lacton der Phenyl-α-oxyacryl-o-carbonsäure.

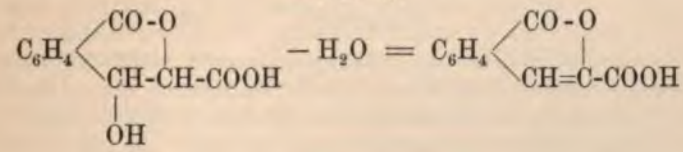
Litteratur: Bamberger u. Kitschelt, Berichte 1892, **25**, 889; Zincke, Berichte 1892, **25**, 1495.

Ausgangsmaterialien: o-Carbolactonphenylglycerinsäure (S. 335), concentrirte Salzsäure.

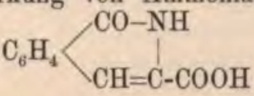
Darstellung.

15 g o-Phenylglycerincarbonsäure werden mit 10 ccm concentrirter Salzsäure im Einschmelzrohr auf 160—165° erhitzt. Man löst die Masse in Alkohol, fällt mit Wasser die Säure aus und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol.

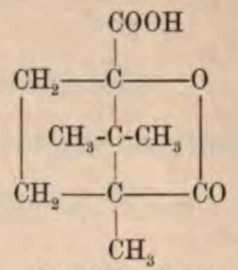
Vorgang.



Prüfung.

Aus Methylalkohol krystallisirt bilde die i-Cumarincarbonsäure glänzende bei 235° schmelzende Blätter. In kaltem Wasser ist die Säure nur wenig löslich, viel leichter in heissem; beim Erkalten scheidet sie sich in feinen weissen Nädelchen aus. Aehnlich krystallisirt die Säure aus verdünntem heissem Alkohol oder verdünnter Essigsäure. In höherer Temperatur ist sie fast ohne Zersetzung flüchtig, man erhält ein aus kleinen verzweigten Blättchen bestehendes Sublimat. Durch Einwirkung von Ammoniak geht die Säure in Isocarbostyrilcarbonsäure  über (siehe diese).

Camphansäure, $C_{10}H_{14}O_4 = 197,5$.



(Formel nach Bredt)

Litteratur: Wreden, Berichte 1869, **2**, 552; Liebig's Ann. 1872, **163**, 330; Kachler, Liebig's Ann. 1872, **162**, 264; Fittig, Liebig's Ann. 1874, **172**, 151; v. Rudzinski-Rudno, Inaug.-Dissertation, Würzburg 1879; Woringer, Liebig's Ann. 1885, **227**, 1; Reyher, Inaug.-Dissertation, Leipzig 1891.

Ausgangsmaterial: Bromcamphersäureanhydrid (S. 278).

Darstellung.

Man kocht 100 g gepulvertes Bromcamphersäureanhydrid mit 1 l Wasser am Rückflusskühler bis sich alles gelöst hat, dann lässt man die Camphansäure auskrystallisiren; die Krystallisation beginnt nach etwa einer Stunde und beansprucht eine ziemliche Zeit. Die Mutterlauge dampft man wieder zur Krystallisation ein. Die Mutterlauge der zweiten Krystallisation ist bräunlich gefärbt und enthält grosse Mengen Bromwasserstoff; man entzieht ihr den Rest der Camphansäure durch Ausschütteln mit Aether; nach Verdampfen des Aethers krystallisirt man die bräunlich gefärbte Säure einmal aus Wasser um, wodurch sie fast ganz weiss wird. Alle drei Fractionen zeigen, im Trockenschrank vom Krystallwasser befreit, annähernd denselben Schmelzpunkt und werden vereinigt. Die Ausbeute an wasserfreier Rohsäure aus dem Bromcamphersäureanhydrid beträgt etwa 70 g. — Die feingepulverte, vollkommen trockene Säure löst man nun in absolutem siedenden Aether, dampft den Aether in einem Erlenmeyer-Kolben auf dem Wasserbade bei sehr mässigem Erwärmen langsam so weit ab, bis sich Krystalle auszuscheiden beginnen und lässt erkalten. Die Krystallisation ist nach ganz kurzer Zeit beendet. Die Mutterlauge liefert noch eine Krystallisation fast reiner Säure. Man erhält so gegen 50 g Camphansäure analysenrein vom Schmelzpunkt 199°.

Die ätherische Mutterlauge enthält noch Camphansäure, welche beim Abdampfen zur Trockne hinterbleibt, aber verunreinigt mit einer isomeren Säure, die sich von der Camphansäure durch ihre Schwerlöslichkeit in Chloroform unterscheidet. Durch mehrfaches Lösen in kaltem Chloroform und Umkrystallisiren aus heissem Aether lassen sich auch die letzten Mengen von Camphansäure in fast

reinem Zustande gewinnen. Die aus Aether krystallisirte Camphansäure hat meist noch einen Stich ins Gelbliche; durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser erhält man sie rein weiss. Auch aus heissem Benzol lässt sie sich schön krystallisiren.

Vorgang.

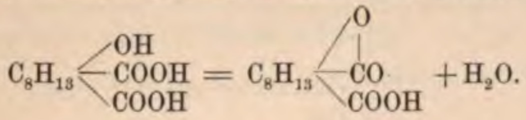
Bromcamphersäureanhydrid giebt beim Kochen mit Wasser zunächst Bromcamphersäure

$$C_8H_{13}Br{<}{}^{CO}_{CO}{>}O + H_2O = C_8H_{13}Br(COOH)_2.$$

Bei längerem Kochen mit Wasser tauscht die Bromcamphersäure ihr Brom gegen Hydroxyl aus unter Bildung von Oxycamphersäure:

$$C_8H_{13}Br(COOH)_2 + H_2O = C_8H_{13}(OH)(COOH)_2 + HBr,$$

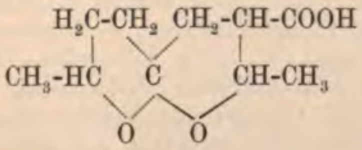
welche durch Wasserabspaltung Camphansäure liefert:



Prüfung.

Camphansäure krystallisirt aus Wasser oder Aether in derben Prismen oder in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 201°; sie löst sich in etwa 50 Theilen kalten Wassers und ist in heissem Wasser sehr leicht löslich. Namentlich aus unreinen wässerigen Lösungen scheidet sich die Säure gern in federförmigen Aggregaten aus. Sie sublimirt schon von 110° an und zersetzt sich bei langsamer Destillation unter Abspaltung von Kohlensäure und Bildung von Lauronolsäure und Campholacton.

Divalonsäure, $C_{10}H_{16}O_4 = 199,5.$



Synonymon: Dimethyloxetoncarbonsäure.

Litteratur: Fittig u. Rasch, Liebig's Ann. 1890, **256**, 128.

Ausgangsmaterial: Divalolacton (S. 323).

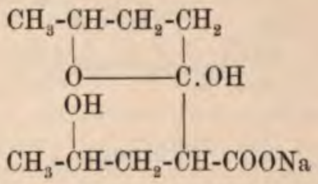
Darstellung.

In einem Kolben mit Rückflusskühler werden 50 g Divalolacton mit einer Mischung von 200 ccm Wasser und 20 g Natriumhydroxyd so lange erhitzt, bis sich das Divalolacton klar aufgelöst hat. Die abgekühlte, filtrirte Lösung versetzt man mit verdünnter Salzsäure. Hierbei scheidet sich die Divalonsäure zunächst ölförmig ab, erstarrt jedoch sehr bald krystallinisch.

Man filtrirt ab und zieht den in der Flüssigkeit noch gelösten Theil der Säure mit Aether aus. Durch Umkrystallisiren aus Aether oder aus Aether-Alkohol erhält man die Divalonsäure in gut ausgebildeten sechsseitigen Täfelchen von rein weisser Farbe.

Vorgang.

Das Divalolacton nimmt unter Einfluss des Natriumhydroxydes die Elemente des Wassers auf und geht in die Natriumverbindung einer hypothetischen Oxysäure



über. Aus dieser Verbindung bildet sich durch Abspaltung von Wasser aus den in γ-Stellung befindlichen Hydroxylgruppen das Natronsalz der Divalonsäure.

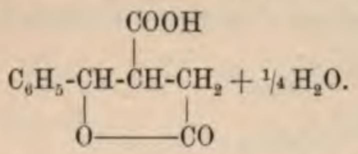
Prüfung.

Die Divalonsäure bilde rein weisse, sechsseitige Täfelchen und schmelze bei 130° unter Spaltung in Kohlensäure und Dimethyloxeton.

In kaltem Wasser, Aether und Chloroform ist sie sehr schwer, in Alkohol leicht löslich. In kohlensaurem Alkali löst sie sich in der Wärme unter Kohlensäureentwickelung und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder unverändert abgeschieden. Beim Erwärmen mit Wasser oder noch leichter mit verdünnten Säuren spaltet sie glatt Kohlensäure ab und geht in Dimethyloxeton über.

Neutralisire 1 g Divalonsäure mit verdünntem Ammoniak und füge hiezu eine Lösung von 0,9 g Silbernitrat in 5 ccm Wasser. Sofort fällt ein weisser, voluminöser Niederschlag von divalonsaurem Silber $C_{10}H_{15}O_4Ag$ aus, welches aus heissem Wasser in rosettenförmig gruppirten Nadeln krystallisirt, sich aber stets infolge geringer Zersetzung dunkel färbt.

Phenylparakonsäure, $C_{11}H_{10}O_4 + \frac{1}{4} H_2O = 210,0.$



Litteratur: Jayne, Liebig's Ann. 1883, **216**, 100; Fittig u. Leoni, Liebig's Ann. 1890, **256**, 63.

Die in der Litteratur vorhandenen Vorschriften gehen von bernsteinsaurem Natrium aus, dessen Bereitung in wasserfreiem und fein gepulvertem Zustande bei Verarbeitung grösserer Mengen eine sehr lästige Operation ist. Auch verläuft der Umsatz des bernsteinsauren Salzes mit Essigsäureanhydrid und Benzaldehyd nicht glatt, so dass die Verwendung von Bernsteinsäureanhydrid (vgl. Erdmann u. Kirchhoff, Liebig's Ann. 1888, **247**, 369) wesentliche Vorzüge bietet.

Ausgangsmaterialien: Bernsteinsäureanhydrid (S. 270); frisch geschmolzenes essigsaures Natron; Benzaldehyd.

Requisiten: Ein Oelbad; ein Apparat zur Destillation mit Wasserdampf.

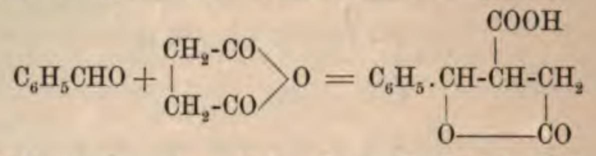
Darstellung.

Man mischt in einem mit langem Steigrohr versehenen Kolben 100 g gepulvertes Bernsteinsäureanhydrid mit 82 g frisch geschmolzenem und noch warm zerriebenem essigsaurem Natron, fügt unter Umschütteln 106 g Benzaldehyd hinzu und erhitzt den Kolben im Oelbad auf 120—130°. Das Ende des Steigrohrs verbindet man mit einem abwärts gerichteten Rohr, welches in einem Reagensglase unter etwas Wasser endet. Die Reaction beginnt unter schwacher Bräunung des Kolbeninhaltes und Kohlensäureentwickelung, die man durch vorgelegtes Barytwasser erkennen kann. Man erniedrigt nun die Temperatur des Bades auf etwa 110°, so dass die Gasentwickelung immer nur eine ganz schwache ist. Nach 10stündigem Erhitzen übergiesst man die heisse Reactionsmasse mit kochendem Wasser und treibt mit Wasserdampf den unveränderten Benzaldehyd und die Hauptmenge der freigewordenen Essigsäure ab. Der filtrirte Destillationsrückstand wird mit Salzsäure gefällt und nach dem Erkalten der rein weisse Krystallbrei abgesaugt. Die Mutterlauge liefert beim Eindampfen noch etwas Phenylparakonsäure, aber gemengt mit Bernsteinsäure, welch letztere dem Krystallgemisch durch Verreiben mit kaltem Wasser entzogen werden kann.

Die rohe Phenylparakonsäure wird getrocknet, gepulvert und in einem Kolben am Rückflusskühler auf dem Wasserbade mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht, um die Phenylisocrotonsäure (S. 222) zu entfernen. Die zurückgebliebene Phenylparakonsäure wird aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Vorgang.

Unter der condensirenden Wirkung des Alkaliacetates vereinigt sich der Benzaldehyd mit dem Bernsteinsäureanhydrid:



Bei Anwendung des stärker hygroskopischen Kaliumacetates verläuft die Reaction schon bei niedrigerer Temperatur.

Prüfung.

Phenylparakonsäure krystallisirt im reinen Zustande aus siedendem Wasser in langen, sehr glänzenden Nadeln, die bei 99° schmelzen. Die im Exsiccator getrocknete Säure verliert bei 100° etwa 2% an Gewicht und schmilzt dann bei 109°; wird sie jetzt in Wasser gelöst, so erhält man beim Erkalten wieder die ursprünglichen, bei 99° schmelzenden Krystalle, die bei 100° denselben Gewichtsverlust erleiden. Die Säure ist ganz unlöslich in Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in kaltem, leichter löslich in siedendem Wasser; sehr leicht löst sie sich in Alkohol, Aether und in Chloroform.

Bei raschem Erhitzen zerfällt die Phenylparakonsäure in Phenylisocrotonsäure, Kohlensäure, α-Naphtol und etwas Phenylbutyrolacton, doch sind die Mengenverhältnisse, in denen sich diese Körper bilden, sehr von der Trockenheit und Reinheit der Phenylparakonsäure sowie von der Art des Erhitzens abhängig. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Phenylbutyrolacton (S. 320), das sich dann allmählich weiter in eine schwerlösliche, hochschmelzende Säure verwandelt.

Pulvinsäure, $C_{18}H_{12}O_5 = 307,3$.

Litteratur: Spiegel, Liebig's Ann. 1883, **219**, 11; Volhard, Abhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Halle a. S. 1892, **17**, 15; Schenck, Dissertation, Halle a. S. 1894, S. 5.

I. **Darstellung** aus Pulvinsäuredilacton (S. 324).

Das Dilacton wird durch eine Mischung von Aceton und Kalilauge verseift. Aus den so bereiteten Salzlösungen fällt auf Zusatz von Salzsäure die Pulvinsäure in gelben Flocken aus, die beim Erwärmen ölig zusammenschmelzen, um beim Kochen nach kurzer Zeit zu festen krystallinischen, orangegelben Bröckchen zu erstarren.

Diese werden abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt.

Vorgang.

$$C_{18}H_{10}O_4 + H_2O = C_{18}H_{12}O_5.$$

II. Darstellung aus Rückständen (siehe Pulvinsäuredilacton).

Die ätherische Lösung von der Darstellung des Pulvinsäuredilactons wird im Wasserbade destillirt und der Rückstand mit kohlensaurem Natron digerirt, wobei ein brauner zäher Körper ungelöst bleibt. Die abgegossene Lösung giebt mit Essigsäure einen Niederschlag. Von diesem Niederschlag wird abfiltrirt und aus dem Filtrat die Pulvinsäure mit Salzsäure ausgefällt.

Die weitere Verarbeitung erfolgt wie bei Darstellung I.

Vorgang.

Bei der Verseifung des Dinitrils der Diphenylketipinsäure entsteht neben dem Dilacton der Pulvinsäure hauptsächlich Pulvinsäure, welche durch die Behandlung mit Aether gelöst wird. Die angegebenen Reinigungsoperationen gründen sich darauf, dass die Pulvinsäure eine starke Säure ist, und sind geeignet, Diphenylketipinsäuredinitril, Pulvinsäuredilacton und andere Verunreinigungen zu entfernen.

Prüfung.

Pulvinsäure krystallisire aus Alkohol in hellgelben, durchsichtigen Tafeln des monosymmetrischen Systems, die ein Molekül Krystallalkohol enthalten und an der Luft durch Verwitterung zu einem orangefarbenen Krystallpulver zerfallen.

Die getrocknete Pulvinsäure löst sich sehr leicht in Alkohol, wird dagegen selbst in der Wärme wenig von Aether, Chloroform, Eisessig und Benzol aufgenommen. Beim raschen Erkalten scheidet sie sich aus den heissen Lösungen stets als orangefarbenes Pulver ab. Die getrocknete Pulvinsäure schmilzt nach Volhard bei 215—216° unter Gasentwickelung, nach Spiegel bei 214—215°.

Löse 1 g Pulvinsäure in Wasser und versetze mit einer Lösung von 1 g Silbernitrat in 20 ccm Wasser. Dann füge so lange vorsichtig Ammoniak zu, bis die zunächst ausgeschiedenen hochgelben Flocken einem Haufwerk verfilzter langer Nadeln von blassgelber Farbe Platz gemacht haben.

Ein Ueberschuss von Ammoniak ist zu vermeiden, da derselbe das gebildete neutrale Silbersalz $C_{18}H_{10}O_5Ag_2 + H_2O$ wieder auflöst.

F. Metallverbindungen der Alkohole, Ester und Oxysäuren.

Alkoholfreies Natriumäthylat, $C_2H_5ONa = 67{,}9$.

Litteratur: Claisen u. Ehrhardt, Berichte 1889, **22**, 1010.

Ausgangsmaterialien: Käuflicher absoluter Alkohol; metallisches Natrium.

Requisiten: Ein kupferner Digestor von 2 l Inhalt und abnehmbarem Deckel; ein Oelbad.

Zur Darstellung von alkoholfreiem im Wasserstoffstrom bei 200° getrocknetem Natriumäthylat sind, falls es sich um grössere Mengen handelt, Glasgefässe wenig geeignet, da sie leicht springen und kein gleichmässiges Erhitzen der nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbleibenden porösen und die Wärme schlecht leitenden Masse gestatten. Mit Hilfe des Claisen'schen Apparates kann man sich unter Anwendung einer verhältnissmässig geringen Menge Alkohols in einigen Tagen mehrere Kilo des alkoholfreien Präparates darstellen.

Darstellung.

Man beschickt einen Zweiliterkolben, der mit einem seitlichen Ansatzrohr mit Kühler versehen ist und dessen Hals durch einen Stopfen verschlossen werden kann, mit 1100 ccm absolutem Alkohol und trägt in kleinen Portionen 100 g zwischen Filtrirpapier gut abgepresstes, in Scheiben geschnittenes Natrium ein. Sobald das Metall verschwunden ist, giebt man die Lösung in einen Kupfercylinder von etwa 2 l Inhalt, legt auf den Rand des Cylinders einen Ring von Asbestpappe oder Asbestschnur und befestigt nun mittelst einiger Klammern den mit einer Oeffnung versehenen Deckel auf dem Apparat. Die Oeffnung des Deckels trägt ein kurzes kupfernes Rohr, an welches ein seitliches, abwärts gerichtetes Rohr zum Abdestilliren des Alkohols angelötet ist; verschlossen wird es durch einen Stopfen, welcher durchbohrt ist und ein kurzes Glasrohr trägt,

durch welches Wasserstoffgas in den Apparat eingeleitet werden kann. Den Apparat senkt man in ein entsprechend geformtes Oelbad ein, verbindet ihn mit einem abwärts gerichteten Kühler und erhitzt unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserstoffgas allmählich bis auf 200°. Den abdestillirten Alkohol verwendet man zur Auflösung neuer Mengen Natriummetall, giesst die Lösung gleich wieder in den auf ca. 80° abgekühlten Cylinder ein und hält den Apparat so lange im Gange, bis er ganz mit trockenem Natriumäthylat angefüllt ist. Dann giebt man den Inhalt schnell in einen heissen Eisenmörser, zerstösst das Aethylat und siebt es rasch in der bei Chlorcalcium üblichen Weise mittelst eines grobmaschigen und eines feinmaschigen Siebes, so dass man ausser ganz feinkörnigem, möglichst sofort zu verbrauchendem Grus noch ein Präparat in kleinen, porösen Stücken erhält, welches in warme trockene Glaskolben eingefüllt und sogleich durch Abschmelzen des Kolbenhalses vor den verderblichen Einflüssen der Atmosphäre geschützt wird.

Vorgang.

$$C_2H_5OH + Na = C_2H_5ONa + H.$$

Das gebildete Natriumäthylat löst sich in dem überschüssig zugesetzten Alkohol auf; verwendet man weniger Alkohol, so überzieht sich das Natrium mit weissen Krusten, welche die weitere Einwirkung verhindern. Das Erhitzen des Natriumäthylats auf etwa 200° ist nothwendig, weil das Präparat erst bei 180° seinen Krystallalkohol vollständig abgiebt.

Natriumäthylat lässt sich nur in zugeschmolzenen Gefässen aufbewahren, da es Sauerstoff absorbirt.

Prüfung.

Natriumäthylat bilde eine rein weisse, absolut trockene, poröse amorphe Masse, welche an der Luft sich ungemein schnell durch Aufnahme von Sauerstoff, von Feuchtigkeit und von Kohlensäure verändert, indem es in Natriumacetat, Natriumcarbonat und andere Produkte übergeht. Löse 2,5 g Natriumäthylat in 10 ccm heissem absoluten Alkohol, wobei kein Rückstand hinterbleiben darf. Die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei farbloser langer Nadeln, welche die Zusammensetzung

$$C_2H_5ONa + 2\,C_2H_5OH \quad \text{oder auch} \quad C_2H_5ONa + 3\,C_2H_5OH$$

besitzen.

Natriumsalz des Oxymethylenacetons, $C_4H_5O_2Na = 107,6$.

CH_3-CO-CHNa-CHO.

Synonyma: Natriumsalz des Acetessigaldehyds (S. 178); Natriumsalz des Acetylaldehyds.

Litteratur: Claisen u. Stylos, Berichte 1888, **21**, 1144.

Ausgangsmaterialien: Natriumäthylat, Aceton, Ameisensäureester, Petroleumäther.

Requisiten: Kältemischung.

Darstellung.

In einem Kolben übergiesst man 68 g fein gepulvertes, alkoholfreies Natriumäthylat mit 500 ccm niedrigsiedenden Petroläthers, kühlt in einer Kältemischung gut ab und fügt unter stetem Umschütteln ein Gemisch von 58 g Aceton und 74 g Ameisensäurester hinzu. Die Mischung erstarrt bald zu einem halbfesten Brei von Natriumacetessigaldehyd. Nach 12stündigem Stehen wird das Salz abgesaugt, gut mit Aether ausgewaschen und auf Thontellern im Exsiccator getrocknet, da es an der Luft bald zerfliesst.

Vorgang.

$$CH_3\text{-CO-}CH_3 + COH.OC_2H_5 + NaOC_2H_5 = CH_3\text{-CO-CHNa-COH} + 2\,C_2H_5.OH.$$

Prüfung.

Natriumacetessigaldehyd bilde eine weisse Masse, welche an der Luft zerfliesst und in Wasser sehr leicht löslich ist. Durch Behandlung mit Eisessig geht der Natriumacetessigaldehyd in Triacetylbenzol über (s. S. 185).

Die wässerige Lösung des Natriumsalzes giebt auf Zusatz von Essigsäure, Alkohol und Eisenchlorid eine intensive, dunkelgelbrothe Färbung.

Löse 5 g Natriumsalz in möglichst wenig Wasser und gieb 6 g Kupferacetat in concentrirter wässeriger Lösung hinzu: es krystallisirt allmählich das Kupfersalz des Acetylaldehyds in hellblauen Nädelchen aus, welche in siedendem Benzol und in Aether ziemlich leicht, in kaltem Benzol, sowie in Ligroïn schwer löslich sind.

Aethoxalsaures Kalium, $C_4H_5O_4K = 155,75$.

$$\begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CO.OK \end{array}$$

Litteratur: Henry, Berichte 1872, **5**, 953; Steiner, Berichte 1872, **5**. 383; Salomon, Berichte 1875, **8**, 1508; Anschütz, Liebig's Ann. 1889, **254**, 9; Claisen, Berichte 1891, **24**, 127; Kolbe-v. Meyer, Lehrbuch I, 184.

Ausgangsmaterialien: Oxaläther (S. 285); geschmolzenes Kaliumacetat.

Durch Verseifung des Oxaläthers mit alkoholischem Kali erzielt man nicht sehr befriedigende Ausbeuten an äthoxalsaurem Kalium, welches noch dazu leicht durch oxalsaures Salz verunreinigt ist und dann erst durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden muss. Bei dem nachstehend beschriebenen Verfahren tritt nach Claisen Oxalsäure nicht auf.

Darstellung.

Man löst in einem Kolben von etwa 1 l Inhalt 210 g Kaliumacetat in 200 ccm Wasser, giebt zu der Lösung 300 g Oxaläther hinzu und erwärmt das Gemisch unter kräftigem Umschütteln auf dem Wasserbade. Sobald beide Schichten sich vereinigt haben und der Kolbeninhalt homogen geworden ist, kühlt man ab und giebt etwa 600 ccm absoluten Alkohol hinzu. Das äthoxalsaure Kalium scheidet sich in Blättchen oder Schuppen ab, die man rasch absaugt.

Vorgang.

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + C_2H_3O_2K + H_2O = \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CO.OK \end{array} + C_2H_4O_2 + C_2H_5OH.$$

Prüfung.

Aethoxalsaures Kali bilde farblose glänzende Schuppen oder Blättchen, die sich leicht in Wasser lösen und in wässeriger Lösung schnell in Alkohol und saures oxalsaures Kali zerfallen. In absolutem Alkohol ist es kaum löslich. In trockenem Zustande ist es bei 140° ganz beständig.

Basisches Wismuthsalicylat, $C_7H_5O_4Bi = 359,1$.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COO\\O\end{matrix}\right\rangle Bi.OH.$$

Litteratur: Jaillet u. Ragouci, Journ. Pharm. et Chim. 1884, [2] 115; Wolff, Pharm. Centralh. **1884**, Nr. 26; Beckurts u. Hirsch, Handbuch der prakt. Pharm. I, 464; Causse, Compt. rend. 1891, **113**, 547; B. Fischer u. B. Grützner, Arch. Pharm. 1893, **231**, 683; B. Fischer, Neuere Arzneimittel, 5. Aufl., 1893, 28.

Ausgangsmaterialien: Krystallisirtes Wismuthnitrat, Salicylsäure.

Darstellung.

Man löst 243 g krystallisirtes Wismuthnitrat in 935 ccm verdünnter Essigsäure vom spec. Gew. 1,041, verdünnt mit 10 l Wasser und fällt durch 380 ccm Ammoniak vom spec. Gew. 0,960 in der Kälte Wismuthhydroxyd. Der Niederschlag wird durch Decantiren so lange gewaschen, bis im Waschwasser die Reaction auf Salpetersäure ausbleibt, dann in eine Porcellanschale gebracht, mit Wasser angeschlemmt und mit 69 g gepulverter Salicylsäure versetzt. Die Einwirkung der Säure auf Wismuthhydroxyd erfolgt fast augenblicklich. Nach einiger Zeit des Erhitzens auf dem Wasserbade sind beide Componenten zu einem einheitlichen Krystallmagma von basischem Wismuthsalicylat zusammengetreten. Man saugt nun auf einem Nutschenfilter ab und trocknet auf dem Wasserbade oder im Luftbade bei einer 75° nicht überschreitenden Temperatur.

Vorgang.

$$Bi(OH)_3 + C_7H_6O_3 = BiO.C_7H_5O_3 + 2H_2O.$$

Prüfung.

Wismuthsalicylat bilde ein weisses, trockenes, elektrisches, leichtes Pulver, welches unter dem Mikroskop prismatische Krystalle zeigt.

Schüttle 1 g Wismuthsalicylat mit 10 ccm kaltem Wasser und filtrire. Das Filtrat muss gegen Lackmus neutral sein und darf mit Eisenchlorid keine violette Färbung geben.

Koche 1 g Wismuthsalicylat mit 10 ccm Wasser und filtrire. Das Filtrat muss blaues Lackmuspapier roth färben und mit Eisenchlorid eine violette Färbung geben.

Dermatol, $C_7H_7O_7Bi = 410$.

$C_6H_2(OH)_3COOBi(OH)_2$

Synonymon: Bismuthum subgallicum.

Litteratur: Bley, 1841; Heinz u. Liebrecht, Berliner Klinische Wochenschrift 1891, 584; Heinz, daselbst 1891, 744; B. Fischer u. B. Grützner, Arch. Pharm. 1893, **231**, 686; B. Fischer, Neuere Arzneimittel, 5. Aufl., 1893, S. 54.

Ausgangsmaterialien: Krystallisirtes Wismuthnitrat; Gallussäure.

Darstellung.

20 g krystallisirtes Wismuthnitrat werden in 80 ccm verdünnter Essigsäure vom spec. Gew. 1,041 gelöst, mit 800 ccm Wasser verdünnt und mit 35 ccm Ammoniak vom spec. Gew. 0,960 gefällt. Dem ausgewaschenen und mit Wasser angeschlemmten Wismuthhydroxyd fügt man 7 g Gallussäure zu und erwärmt auf dem Wasserbade. Das Wismuthsubgallat wird zunächst auf Thonplatten, dann im Luftbade bei 60—70° getrocknet.

Vorgang.

$$Bi(OH)_3 + C_6H_2(OH)_3COOH = C_6H_2(OH)_3COOBi(OH)_2 + H_2O.$$

Prüfung.

Dermatol bilde ein saffrangelbes, geruchloses, fast geschmackloses, spec. schweres Pulver, welches angefeuchtetes blaues Lackmuspapier schwach röthet. Es ist unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, desgleichen in stark verdünnten Säuren. Concentrirte Salzsäure verwandelt es schnell in Wismuthchlorid. Ammoniak wirkt in der Kälte nur mässig ein.

Koche 1 g Dermatol mit 10 ccm Alkohol. Das Filtrat darf keine Gallussäure enthalten, also sich auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid nicht schwarz färben.

Schüttle 0,5 g Dermatol mit 10 ccm Natronlauge; es muss eine klare Lösung entstehen, welche kein Wismuthhydroxyd abscheidet.

Löse 1 Körnchen Diphenylamin in 5 ccm mässig concentrirter Schwefelsäure [1], andererseits 0,5 g Dermatol in 3 ccm verdünnter Schwefelsäure. Die letztere Lösung schichte vorsichtig auf die erstere. Es darf nicht sofortige Blaufärbung eintreten.

---

[1] Eine erkaltete Mischung von 8 ccm destillirter Schwefelsäure mit 2 ccm Wasser.

Natriumoxalessigester, $C_8H_{11}O_5Na = 209{,}5$.

$$\begin{array}{l} CHNa\text{-}COOC_2H_5 \\ | \\ CO\text{-}COOC_2H_5 \end{array}$$

Litteratur: W. Wislicenus, Liebig's Ann. 1888, **246**, 315.

Es dürfte am empfehlenswerthesten sein, die Verbindung mit Hülfe von metallischem Natrium darzustellen. Die Anwendung von alkoholhaltigem Alkoholat liefert nämlich schlechtere Ausbeuten und die Darstellung von alkoholfreiem Aethylat, welches ebenso glatt reagirt wie metallisches Natrium, erscheint als eine unnöthige Complication des Processes.

Ausgangsmaterialien: Oxaläthylester (S. 285), Essigsäureäthylester, Natriummetall.

Darstellung.

135 ccm Oxalester werden in einem Kolben in 800 ccm Aether, welcher über Natrium getrocknet ist, gelöst. Zu der Lösung giebt man 23 g Natrium in Form von feinem Draht, wobei keine Reaction eintritt. Zu dem Gemisch lässt man 110 ccm reinen Essigester in einigen Portionen zufliessen, indem man eine zu starke Erwärmung über den Siedepunkt des Aethers hinaus vermeidet. Das Natrium geht unter Wasserstoffentwickelung allmählich in Lösung, und die meist ziemlich dunkelgefärbte Flüssigkeit erstarrt nach mehreren Stunden zu einem gelblichen Krystallbrei, welcher nach dem Absaugen mit Aether gewaschen wird. Man erhält auf diese Weise die Natriumverbindung des Oxalessigesters in fast reinem Zustand als dichte weisse Masse. Zur weiteren Reinigung kann man aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisiren. Die Ausbeute beträgt bei günstiger Leitung 70—80 % der Theorie.

Vorgang.

$$COOC_2H_5.COOC_2H_5 + CH_3.COOC_2H_5 + Na =$$
$$COOC_2H_5\text{-}CO\text{-}CHNa\text{-}COOC_2H_5 + C_2H_5OH.$$

Prüfung.

Natriumoxalessigester bilde aus siedendem Alkohol umkrystallisirt eine schwach gelblich gefärbte Masse, die aus haarfeinen verfilzten Nädelchen besteht. Dieselben sind unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol und nicht allzu leicht in Wasser. Letztere Lösung reagirt alkalisch und zersetzt sich ziemlich rasch.

Monokaliumacetondicarbonsäureester, $C_9H_{13}KO_5 = 239{,}6$.

$$\begin{array}{l} CH.KCOOC_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2.COOC_2H_5 \end{array}$$

Litteratur: Dünschmann u. Pechmann, Liebig's Ann. 1891, **261**, 175.

Ausgangsmaterial: Roher Acetondicarbonsäureester (S. 297).

Darstellung.

Man mischt in einem Kolben 200 g rohen Acetondicarbonsäureester mit etwas Alkohol und giebt eine Lösung von 50 g Aetzkali in 300 ccm Alkohol hinzu. Beim Einstellen in kaltes Wasser erstarrt der Kolbeninhalt zu einem Krystallkuchen, der nach einer Viertelstunde abgesaugt, mit einem Gemisch von Alkohol und Aether ausgewaschen und aus verdünntem heissen Alkohol umkrystallisirt wird. Die Ausbeute beträgt ca. 200 g.

Vorgang.

$$C_2H_5O.CO\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}COOC_2H_5 + KOH = C_2H_5O.CO\text{-}CHK\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}COOC_2H_5 + H_2O.$$

Prüfung.

Monokaliumacetondicarbonsäureester bilde verfilzte, concentrisch gruppirte Nädelchen, deren wässerige Lösung alkalisch reagirt und auf Zusatz von Säuren Acetondicarbonsäureester abscheidet. Beim Kochen zersetzt sich die Lösung unter Bildung von Acetessigester.

G. Jodo- und Jodosoverbindungen.

Jodobenzol, $C_6H_5JO_2 = 235,3$.

Litteratur: Willgerodt, Berichte 1892, **25**, 3500; 1893, **26**, 358, 1310, 1802; V. Meyer, Berichte 1893, **26**, 1354; Naturwissenschaftliche Rundschau 1894, **9**, 3; Willgerodt, Journ. prakt. Chem. 1894, [2] **49**, 466.

Ausgangsmaterial: Jodosobenzol (S. 353).

Darstellung.

10 g Jodosobenzol werden in einer Retorte von etwa 300 ccm Inhalt mit 150 ccm Wasser gekocht. Die gelbe Farbe des Jodosobenzols verschwindet, und es destillirt mit dem Wasser Jodbenzol in die Vorlage über. Sobald in der Retorte klare Lösung eingetreten ist, wird filtrirt. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten reines Jodobenzol in Nadeln ab, die man absaugt und auf Thontellern trocknet.

Auch durch Erhitzen von Jodosobenzol auf Uhrgläsern im Trockenschranke auf 90—100°, bis das gelbe Jodosobenzol sich in ein schneeweisses Pulver verwandelt hat, erhält man Jodobenzol, welches man zur Reinigung aus Eisessig umkrystallisirt.

Vorgang.

$$2C_6H_5.JO = C_6H_5JO_2 + C_6H_5J.$$

Das entstehende Jodbenzol wird beim Kochen von den Wasserdämpfen mit fortgerissen.

Prüfung.

Jodobenzol bilde weisse lange Nadeln, die bei 236—237° mit starkem Knall explodiren. Es ist leicht löslich in kochendem Wasser, Eisessig und Ameisensäure, schwer löslich in Petroläther und fast

unlöslich in Benzol, Chloroform und Aceton. Im Unterschied von Jodosobenzol bildet das Jodobenzol mit Säuren keine Salze.

Gehaltsbestimmung des Jodobenzols: Löse in einem Erlenmeyerkolben 2 g Jodkalium in 10 ccm Wasser und 50 ccm Eisessig, gieb 0,588 g Jodobenzol hinzu und erwärme unter tüchtigem Umschütteln. Zur Entfärbung des ausgeschiedenen Jods müssen 100 ccm $^1/_{10}$ Normal-Thiosulfatlösung verbraucht werden.

Jodosobenzol, $C_6H_5JO = 219,3$.

Litteratur: Willgerodt, Berichte 1892, **25**, 3495; 1893, **26**, 358, 1307, 1802; V. Meyer, Berichte 1893, **26**, 1354; Naturwissenschaftliche Rundschau 1894, **9**, 3; Willgerodt, Journ. prakt. Chem. 1894, [2] **49**, 466.

Ausgangsmaterial: Phenyljodidchlorid (S. 66).

Darstellung.

Man übergiesst in Reibschalen je 5 g fein zerriebenes Phenyljodidchlorid mit 200 ccm 5 %iger Natronlauge, wobei das Krystallpulver unter Volumvergrösserung in amorphe Massen übergeht. Man lässt 5 Stunden lang stehen, indem man von Zeit zu Zeit die festen Massen mit einem Glasstabe zerdrückt. Die noch stark alkalisch reagirende Flüssigkeit filtrirt man von dem festen amorphen Rückstande ab und wäscht mit Wasser aus, bis die Waschwässer auf Lackmuspapier nicht mehr reagiren. Dann wäscht man mit etwas Alkohol, schliesslich mit Chloroform und trocknet das Jodosobenzol an der Luft.

Vorgang.

$$C_6H_5JCl_2 + 2\,NaOH = C_6H_5JO + 2\,NaCl + H_2O.$$

Ein Theil des Phenyljodidchlorids zerfällt aber unter dem Einfluss des Alkalis im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_5JCl_2 + 2\,NaOH = C_6H_5J + NaCl + NaOCl + H_2O.$$

Das auftretende Jodbenzol muss dem Reactionsprodukt durch Waschen mit Alkohol und mit Chloroform entzogen werden.

Prüfung.

Jodosobenzol bildet ein gelbes amorphes Pulver, welches beim Erhitzen auf dem Platinblech oder im Schmelzpunktsröhrchen oberhalb 200° verpufft. In heissem Wasser sowie in Alkohol ist es löslich, in fast allen organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Mit Säuren bildet das Jodosobenzol Salze, von denen besonders das

essigsaure, das salzsaure und das salpetersaure Jodosobenzol gut krystallisiren.

Löse 1 g Jodosobenzol in heissem Eisessig: beim Erkalten kommt das Acetat $C_6H_5J(O.COCH_3)_2$ in grossen farblosen Prismen. Beim Kochen mit Wasser sowie bei längerem Erhitzen auf 90 bis 100° geht das Jodosobenzol in Jodobenzol (S. 352) über.

Jodosobenzol giebt seinen Sauerstoff viel leichter ab als Jodobenzol; es macht schon aus neutralen Jodkaliumlösungen Jod frei und lässt sich dadurch von Jodoverbindungen unterscheiden.

Gehaltsbestimmung des Jodosobenzols: Löse 2 g Jodkalium in einem Erlenmeyerkolben in 10 ccm Wasser und 50 ccm Eisessig, gieb 1,097 g Jodosobenzol zu und erwärme unter tüchtigem Umschütteln. Zur Entfärbung des ausgeschiedenen Jods sind bei reiner Substanz 100 ccm $^1/_{10}$ Normal Natriumthiosulfatlösung nothwendig, so dass die Zahl der verbrauchten Kubikcentimeter direkt den Procentgehalt des Präparates angiebt.

H. Nitrokörper und Salpetersäureester.

Nitromethan, $CH_3NO_2 = 60,9$.

$CH_3.NO_2$.

Synonymon: Nitrocarbol.

Litteratur: Kolbe, Journ. prakt. Chem. 1872, [2] **5**, 427; V. Meyer, Liebig's Ann. 1874, **171**, 32; Preibisch, Journ. prakt. Chem. 1874, [2] **8**, 316.

Ausgangsmaterialien: Monochloressigsäure, Kaliumdicarbonat, Natriumnitrit.

Darstellung.

In einem Kolben von ca. 2 l Inhalt wird eine Auflösung von 100 g Monochloressigsäure in 200 ccm kaltem Wasser mit 106 g gepulvertem Kaliumdicarbonat neutralisirt. Zu dem so erhaltenen monochloressigsauren Kalium giebt man 600 ccm einer concentrirten Natriumnitritlösung, welche 500 g festes Nitrit im Liter enthält, versieht den Kolben mit einem absteigenden Kühler und erhitzt ihn vorsichtig auf einem Gasofen. Die Masse bräunt sich bald stark unter lebhafter Kohlensäureentwickelung. Hierbei steigt die Temperatur schnell auf 105° und es destillirt bei dieser Temperatur das Nitromethan mit Wasser über. Wenn kein Oel mehr übergeht, wird der Kolben entleert und neu beschickt. Das überdestillirte Oel trennt man mit Hülfe des Scheidetrichters von dem Wasser und trocknet es über Chlorcalcium. Durch fractionirte Destillation erhält man das Nitromethan als farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 101—102°.

Das Wasser, welches mit überdestillirt, sammelt man von verschiedenen Operationen und unterwirft dasselbe nochmals der Destillation; hierbei geht das gelöste Nitromethan mit den ersten Antheilen über und kann so vom Wasser getrennt werden.

Die Ausbeute aus je 100 g Monochloressigsäure beträgt 30 bis 35 g Nitromethan.

Vorgang.

1) $CH_2Cl\text{-}COOK + NaNO_2 = CH_2NO_2\text{-}COOK + NaCl$.

2) $CH_2NO_2\text{-}COOK + H_2O = CH_3NO_2 + KHCO_3$.

Wenn man zu grosse Mengen auf einmal verarbeitet, so verringert sich die Ausbeute.

Prüfung.

Nitromethan bilde ein Oel, welches im Wasser untersinkt und bei 101° siedet. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150° bildet sich Hydroxylamin und Ameisensäure.

Versetze 1 ccm Nitromethan mit alkoholischer Natronlauge. Unter Erwärmung erstarrt das Ganze zu einem aus feinen, durchsichtigen Nadeln bestehenden Krystallbrei von der Zusammensetzung $CH_2NO_2Na + C_2H_5(OH)$, welcher beim Trocknen über Schwefelsäure den Alkohol verliert.

Die wässerige Lösung des Nitromethannatriums giebt mit Bleiacetat einen weissen, mit Quecksilberchlorid einen gelben Niederschlag, welcher im trockenen Zustande beim Reiben sehr heftig explodirt.

Schüttle 1 ccm Nitromethan mit 10 ccm Wasser und gieb hierzu eine Auflösung von 1,5 g Natriumnitrit in 1,5 ccm Wasser. Durch Zugabe von Eis kühle auf 0° ab und versetze mit einer abgekühlten Lösung von 1,5 ccm concentrirter Schwefelsäure in 1,5 ccm Wasser. Nun tröpfle so lange abgekühlte concentrirte Kalilauge zu, bis die Rothfärbung nicht mehr zunimmt, und dann verdünnte Schwefelsäure, bis die Lösung nur noch einen Stich ins Gelbliche zeigt. Beim nochmaligen Zusatz von Kalilauge tritt eine intensive Rothfärbung ein.

Der sauren Flüssigkeit kann man durch Ausäthern die gebildete Methylnitrolsäure $CH_2(NO_2)(NO)$ entziehen. Die Farbenreaction findet schon mit sehr kleinen Mengen des Nitrokörpers statt (Reaction auf primäre Nitrokohlenwasserstoffe).

Methylnitrat, $CH_3NO_3 = 76{,}9$.

$CH_3\text{-}O\text{-}NO_2$.

Litteratur: Dumas u. Peligot, Liebig's Ann. 1835, **15**, 26; Berthelot, Liebig's Ann. 1860, **113**, 80; C. Lea, Jahresber. **1862**, 387; Lossen, Liebig's Ann. 1868, Suppl.-Band **6**, 220; Perkin, Journ. of chem. Soc. 1889, **55**, 682.

Ausgangsmaterialien: Methylalkohol, Harnstoffnitrat, Salpetersäure (frei von Stickstoffoxyden).

Darstellung.

Zur Darstellung von Estern der Salpetersäure bereite man sich zunächst eine von Oxyden des Stickstoffs ganz freie Salpetersäure, indem man 1 l möglichst farblose käufliche concentrirte Säure (spec. Gew. 1,35) unter Zusatz von 20 g Harnstoffnitrat (s. unter Harnstoff) eben bis zum Sieden erhitzt und erkalten lässt.

300 ccm dieser gereinigten Salpetersäure giesst man unter Umschütteln auf ein in einer Retorte mit Tubus befindliches Gemisch von 400 ccm Methylalkohol und 80 g Harnstoffnitrat und destillirt bei vorgelegtem Kühler $^2/_3$ des Retorteninhaltes ab, setzt wieder 340 ccm Methylalkohol und 260 ccm gereinigte Salpetersäure zu und destillirt wieder ab. Mit der dritten Destillation, zu der man 300 ccm Methylalkohol und 220 ccm gereinigte Salpetersäure unter nochmaligem Zusatz von 20 g Harnstoffnitrat verwendet, schliesst man zweckmässig die Operation ab. Das Gesammtdestillat wird mit Kochsalzlösung, dann vorsichtig mit wenig Sodalösung bis zur neutralen Reaction gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und aus dem Wasserbade destillirt. Man hüte sich vor den explosiven Eigenschaften des Methylnitrats!

Vorgang.

$$CH_3.OH + OH.NO_2 = CH_3.O.NO_2 + H_2O.$$

Sobald sich aus der Salpetersäure einmal niedere Oxyde des Stickstoffs bilden, tritt eine heftige, explosionsartige Oxydation des Alkohols ein; dies wird durch die angegebenen Vorsichtsmaassregeln vermieden, indem der Harnstoff jede Spur von salpetriger Säure sofort zerstört:

$$CO(NH_2)_2 + N_2O_3 = CO_2 + 2N_2 + 2H_2O.$$

Prüfung.

Methylnitrat bilde eine farblose Flüssigkeit von schwach ätherartigem Geruch, siede bei 65° und zeige bei 15° das spec. Gew. 1,217. Der Ester brennt heftig mit einer gelben Flamme.

Chlorpikrin, $CCl_3.NO_2 = 164,0$.

Synonymon: Trichlornitromethan.

Litteratur: Stenhouse, Liebig's Ann. 1848, **66**, 241; Kekulé, Liebig's Ann. 1857, **101**, 212; 1858, **106**, 144; Hofmann, Liebig's Ann. 1866, **139**, 111; Mills, Liebig's Ann. 1871, **160**, 117; Levy u. Jedlicka, Liebig's Ann. 1888, **249**, 86.

Ausgangsmaterialien: Chlorkalk, pikrinsaures Natron.

Darstellung.

2200 g Chlorkalk werden in einem 12—15 l fassenden Porcellantopf mit 4 l Wasser sorgfältig zum gleichförmigen Brei angerührt; dann giebt man unter kräftigem Umrühren eine Paste von pikrinsaurem Natron zu, hergestellt aus 200 g Pikrinsäure, 40 g Aetznatron und 1 l Wasser. Der Porcellantopf wird sofort verschlossen, mit einem langen Kühler verbunden und Wasserdampf eingeleitet, so lange ein Oel übergeht. Die Reaction verläuft sehr rasch; in einer halben Stunde ist alles Chlorpikrin übergetrieben, und man kann den Porcellantopf mit neuen Mengen der Ausgangsmaterialien beschicken. Das schwere Oel wird vom Wasser geschieden, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt.

Die Ausbeute beträgt 250 g aus je 200 g Pikrinsäure.

Vorgang.

$$HO.C_6H_2.(NO_2)_3 + 12Cl + 5O = 3CCl_3.NO_2 + 3CO_2 + 3HCl.$$

Prüfung.

Chlorpikrin bilde eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, es siede bei 112,8° unter 743 mm Druck und zeige bei 0° das spec. Gew. 1,692. Besitzt einen heftigen, die Augen angreifenden Geruch. In Wasser ist es fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol. Giebt mit Eisen und Essigsäure Methylamin (s. S. 405).

Normales Propylnitrat, $C_3H_7NO_3 = 104,8$.

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}NO_2$.

Litteratur: Wallach u. Schulze, Berichte 1881, **14**, 421.

Ausgangsmaterialien: Normaler Propylalkohol; Harnstoff (siehe unten).

Darstellung.

Man erhitzt in einem Kolben 1 l farblose Salpetersäure vom spec. Gew. 1,40 mit 12 g Harnstoff bis zum Aufkochen und bläst durch die siedende Flüssigkeit einige Sekunden lang einen starken Luftstrom. Von dieser Salpetersäure mischt man 15 ccm mit 15 ccm Normalpropylalkohol, giebt die Mischung in einen Fractionirkolben von etwa 200 ccm Inhalt, der mit einem abwärts gerichteten Kühler verbunden ist, fügt 2,5—3 g Harnstoff und etwas Talk hinzu und erhitzt mit freier Flamme. Der Hals des Kolbens ist mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen; die eine Bohrung enthält ein Thermometer, die andere ein Glasrohr, welches ebenso wie

das Thermometer in die Flüssigkeit eintaucht. Das Glasrohr dient zum Einblasen von Luft und, nachdem man einen kleinen Trichter aufgesetzt hat, auch zum Einfüllen des Reactionsgemisches. Sobald das Thermometer 95° zeigt, entfernt man die Flamme und giebt sofort, ohne die Mischung erkalten zu lassen, ein frisch bereitetes Gemenge von 15 ccm obiger Salpetersäure und 15 ccm Propylalkohol zu.

Sollten sich hierbei rothe Dämpfe zeigen, so sind dieselben durch kurzes Einblasen von Luft zu entfernen. Man erhitzt nun wieder mit freier Flamme schnell zum Sieden, bis das Thermometer 105° anzeigt, und giesst dann, wieder ohne erkalten zu lassen, wie oben das Gemisch von Säure und Alkohol zu. Diese Operation kann man 6—12 Mal wiederholen. Die beim Erhitzen übergegangenen Destillate werden vereinigt und mit Wasser gewaschen. Es scheidet sich dabei das Propylnitrat als dünnflüssiges Oel unter dem Wasser ab; man trennt es vom Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und rectificirt.

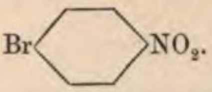
Vorgang.

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH + NO_3H = CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O.NO_2 + H_2O.$$

Prüfung.

Normales Propylnitrat bilde eine farblose Flüssigkeit, welche vollkommen unzersetzt bei 110,5° siede und bei 15° das spec. Gew. 1,0631 zeige.

Para-Bromnitrobenzol, $C_6H_4BrNO_2 = 201,5$.



Litteratur: Couper, Liebig's Ann. 1857, **104**, 226; Griess, Jahresber. **1863**, 423; Hübner u. Alsberg, Liebig's Ann. 1870, **156**, 316; Wurster, Berichte 1873, **6**, 1544; Schiff, Monatshefte 1890, **11**, 331.

Ausgangsmaterial: Brombenzol (S. 58).

Darstellung.

Man erhitzt in einem mit langem Steigrohr und Tropftrichter versehenen Kolben 300 g Brombenzol auf 50° und lässt unter gutem Umschütteln ein Gemisch von 85 ccm rother rauchender Salpetersäure und 180 ccm concentrirter Schwefelsäure[1] zutropfen. Das

[1] Bei allen Nitrirungen, namentlich aber wenn schon elektronegative Elemente oder Gruppen in dem Benzolkern vorhanden sind, ist die Qualität der zugesetzten Schwefelsäure ausserordentlich wichtig für den glatten Verlauf

Eintropfen der Säure muss so regulirt werden, dass die auftretenden rothen Dämpfe nicht aus dem oberen Ende des Steigrohrs entweichen. Sobald alle Säure eingetragen ist, lässt man unter ständigem Umschütteln die Temperatur allmählich bis auf 120° steigen, giesst nach dem Erkalten den erhaltenen Krystallbrei in Wasser, saugt ab und wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction nach. Die Ausbeute an rohem Nitroprodukte beträgt ca. 380 g. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man ca. 300 g reines p-Bromnitrobenzol.

Vorgang.

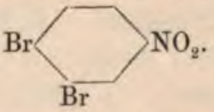
$$C_6H_5Br + HNO_3 = C_6H_4BrNO_2 + H_2O.$$

Neben dem Para-Bromnitrobenzol entsteht in geringer Menge (ca. 20%) das isomere Ortho-Bromnitrobenzol, welches in Alkohol sehr leicht löslich ist und beim Umkrystallisiren in den Mutterlaugen zurückbleibt.

Prüfung.

p-Bromnitrobenzol bilde bei 126—127° schmelzende farblose Nadeln, die ohne zu schmelzen beim Erhitzen auf dem Wasserbade sublimiren und sich leicht in heissem, schwer in kaltem Alkohol lösen.

1-2-Dibrom-4-nitrobenzol, $C_6H_3Br_2NO_2 = 281{,}3$.



Litteratur: Körner, Jahresber. **1875**, 305; Schiff, Monatshefte 1890, **11**, 333; Hosaeus, Monatshefte 1893, **14**, 324.

Ausgangsmaterialien: p-Nitrobrombenzol (S. 359); Brom; wasserfreies Eisenchlorid (s. Erdmann, Anleitung, S. 62).

Requisiten: Einschmelzröhren.

Darstellung.

Man beschickt jedes Einschmelzrohr mit 14 g p-Nitrobrombenzol, 4 g wasserfreiem Eisenchlorid und 4 ccm mit Schwefelsäure getrocknetem Brom und erhitzt 50 Stunden lang auf 90°. Die er-

---

der Reaction. Am besten eignet sich Schwefelsäuremonohydrat (vgl. die Bezugsquellenliste am Schlusse des Buches). Eine ordinäre Schwefelsäure bedarf eines Zusatzes von etwa dem gleichen Volumen rauchender Säure (von 10% Anhydrid).

haltene rothbraune, zähflüssige Reactionsmasse giesst man in Wasser und wäscht bis zum Verschwinden der Eisenreaction, wobei die Masse bald erstarrt. Man löst in heissem 90%igem Alkohol und erhält beim Erkalten sofort je ca. 10 g reines Dibromnitrobenzol; die alkoholischen Mutterlaugen dampft man ein, trocknet das sich abscheidende gelbe Oel mit Chlorcalcium und reinigt es durch Destillation im Vacuum. Das hierbei übergehende, schnell erstarrende Oel krystallisirt man ebenfalls aus 90%igem Alkohol um. Die Ausbeute beträgt ca. 17 g reines Dibromnitrobenzol aus jedem Einschmelzrohr.

Vorgang.

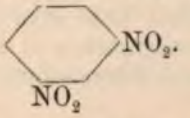
$$C_6H_4Br.NO_2 + 2Br = C_6H_3Br_2.NO_2 + HBr.$$

Das zugesetzte Eisenchlorid dient als Bromüberträger.

Prüfung.

Dibromnitrobenzol bilde gelblichweisse Blättchen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 59°, die sich in Alkohol und in Eisessig leicht lösen, mit Wasserdämpfen flüchtig sind und sich bei gelindem Erhitzen sublimiren lassen.

Meta-Dinitrobenzol, $C_6H_4N_2O_4 = 167{,}7$.



Litteratur: Deville, Ann. chim. phys. 1841, [3] **3**, 187; Muspratt u. Hofmann, Liebig's Ann. 1846, **57**, 214; Rinne u. Zincke, Berichte 1874, **7**, 870; Beilstein u. Kurbatow, Liebig's Ann. 1875, **176**, 43; Körner, Jahresber. **1875**, 331; Meyer u. Stadler, Berichte 1884, **17**, 2649.

Ausgangsmaterial: Benzol.

Requisiten: Eine Wasserturbine, ein Porcellanquirl.

Darstellung.

Ein Gemisch von 220 ccm Schwefelsäure (vom spec. Gew. 1,84) und 140 ccm Salpetersäure (vom spec. Gew. 1,5) lässt man langsam in 225 ccm Benzol einlaufen, die sich in einem Porcellanbecher befinden und in diesem vorher auf ca. 50° erwärmt sind. Man rührt gut mit einem durch die Wasserturbine getriebenen Porcellanquirl um, wobei die Temperatur sich in Folge der Reaction erhöht, und regulirt den Zulauf des Säuregemisches so, dass das Benzol nicht ins Sieden geräth. Sobald alle Säure eingetragen ist und eine Probe

der oberen Flüssigkeitsschicht in Wasser untersinkt, trennt man das aufschwimmende Nitrobenzol im Scheidetrichter von der Säure und giebt es in den Porcellanbecher zurück. Man erwärmt denselben auf einem Sandbade und lässt eine Mischung von 150 ccm obiger Salpetersäure mit 240 ccm concentrirter Schwefelsäure[1] unter fortwährendem Umrühren eintropfen. Die Temperatur soll dabei ca. 80—85° sein; man erhitzt unter Umrühren so lange, bis eine Probe des auf der Oberfläche abgeschiedenen Oeles beim Erkalten vollständig erstarrt. Dann lässt man erkalten, saugt die abgeschiedenen Krystalle ab und wäscht sie mit Wasser und Sodalösung. Ihr Gewicht beträgt 400 g.

Falls man kein Rührwerk zur Hand haben sollte, lassen sich die Nitrirungsoperationen auch in einem Zweiliterkolben mit Steigrohr auf dem Volhard'schen Gasofen ausführen, wobei aber ein sehr energisches und anhaltendes Durchschütteln des Kolbeninhaltes Hauptbedingung für ein gutes Gelingen der Nitrirung ist.

Das rohe Dinitrobenzol, welches schon bei ca. 80° schmilzt, wird in 1 l heissem Alkohol auf dem Wasserbade in einem Erlenmeyer-Kolben gelöst und durch Abkühlen in kaltem Wasser wieder zur Abscheidung gebracht. Durch Umschütteln verhindert man dabei die Bildung grösserer Krystalle, saugt das Krystallmehl auf dem Nutschenfilter ab und bringt es noch feucht in den Erlenmeyer-Kolben zurück, wo es wieder mit 1 l Alkohol auf dem Wasserbade in Lösung gebracht wird. Dieses Umkrystallisiren setzt man so lange fort, bis der Schmelzpunkt des Dinitrobenzols auf 89—90° gestiegen ist, was etwa nach viermaliger Krystallisation der Fall ist. Wenn man die Mutterlaugen mit einem Siedeaufsatz aus dem Wasserbade abdestillirt, kann man den übergehenden Alkohol, der wegen seines Nitrobenzolgeruches zu anderen Zwecken nicht mehr tauglich ist, zum weiteren Umkrystallisiren des Dinitrobenzols wieder verwenden.

Vorgang.

$$C_6H_6 + HNO_3 = C_6H_5.NO_2 + H_2O.$$
$$C_6H_5.NO_2 + HNO_3 = C_6H_4(NO_2)_2 + H_2O.$$

Der zweite Nitrirungsprocess vollzieht sich bei etwas höherer Temperatur.

Man kann das rohe entsäuerte Dinitrobenzol, wenn man nur die Ueberhitzung der Dämpfe vermeidet, ohne Gefahr direkt destilliren; es geht dabei sofort sehr constant über, zeigt aber nach wie vor einen viel zu niedrigen Schmelzpunkt. Die Destillation ist also zur Reinigung des m-Dinitrobenzols ganz werthlos, offenbar weil das dem rohen Nitrirungsprodukt in nicht ganz unbedeutender Menge beigemischte o-Dinitrobenzol sowie auch das p-Dinitrobenzol in ihren Siedepunkten sich von dem m-Dinitrobenzol kaum unterscheiden.

---

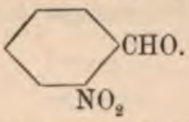
[1] Vgl. die Anmerkung auf S. 359.

Prüfung.

m-Dinitrobenzol bilde dünne, rhombische Tafeln oder grosse Spiesse von hellgelber Farbe, schmelze bei 89,9° und siede bei 297° (corr.). Die Siedepunktsbestimmung des m-Dinitrobenzols (bei welcher das Siedekölbchen in einen Ring von Kupfer- oder Eisenblech zu setzen ist, um die Ueberhitzung der Dämpfe zu vermeiden) lässt sich sehr gut mit einer Prüfung der Thermometer verbinden; gewöhnliche Thermometer zeigen bei so hohen Temperaturen nicht selten Abweichungen von 10—20°.

In kochendem Alkohol ist das m-Dinitrobenzol in jedem Verhältniss löslich; bei 24,6° lösen 100 Theile absoluten Alkohols 5,9 Theile Meta-Dinitrobenzol.

Ortho-Nitrobenzaldehyd, $C_7H_5.NO_3 = 150,7$.



Litteratur: Rudolph, Berichte 1880, **13**, 310; Gabriel u. Meyer, Berichte 1881, **14**, 829; Friedländer u. Henriques, Berichte 1881, **14**, 2803; Einhorn, Berichte 1884, **17**, 121; Richter, Berichte 1886, **19**, 1061.

Ausgangsmaterialien: o-Nitrozimmtsäure; Benzol; Kaliumpermanganat; Natriumsulfit.

Requisiten: Eine Stöpselflasche von 6 l Inhalt.

Darstellung (nach Einhorn).

Man suspendirt in einem Kolben 50 g rohe o-Nitrozimmtsäure in 2½ l Wasser, neutralisirt mit einer Auflösung von 40 g krystallisirter Soda in 200 ccm Wasser und filtrirt die Lösung in eine Stöpselflasche von ca. 6 l Inhalt, um die der rohen Säure anhängenden Verunreinigungen zu entfernen. Zu der klaren Flüssigkeit giebt man 1 l Benzol zu und trägt Eis ein, welches während der ganzen Operation vorhanden sein muss. Nun setzt man allmählich und in kleinen Portionen 1225 ccm einer kalt gesättigten, 6%igen Kaliumpermanganatlösung zu und schüttelt jedesmal gut durch. Sobald die Permanganatlösung vollständig eingetragen ist, giebt man, um den ausgeschiedenen Braunstein zu entfernen, eine warme Lösung von 150 g schwefligsauren Natrons in 100 ccm Wasser hinzu, oder 160 ccm der 40%igen Natriumdisulfitlösung, bläst, um die Flüssigkeit gut durchzumischen, mittelst eines Gebläses Luft ein und setzt dann so lange Salzsäure zu, bis sämmtliches Mangansuperoxyd in Lösung gegangen ist. Die untere, wässerige, bräunlich gefärbte

Schicht, die stark sauer sein muss, wird nun vermittelst eines Hebers von der aufschwimmenden Benzolschicht getrennt und letztere filtrirt, um etwas unangegriffene Orthonitrozimmtsäure und etwas Orthonitrobenzoësäure daraus zu entfernen. Nach dem Abdestilliren des Benzols hinterbleibt ein braun gefärbter flüssiger Rückstand, der beim Erkalten krystallinisch erstarrt und aus Orthonitrobenzaldehyd besteht. Durch Ausbreitung auf einem Thonteller befreit man ihn von geringen Mengen anhaftender Mutterlauge. Die Ausbeute beträgt 19—22 g Nitroaldehyd.

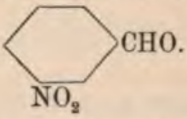
Vorgang.

$$C_6H_4{<}{}^{CH=CH.COOH}_{NO_2} + 4O = C_6H_4{<}{}^{COH}_{NO_2} + H_2O + 2CO_2.$$

Prüfung.

Orthonitrobenzaldehyd krystallisirt aus Wasser in langen, hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 45—46°, die sich leicht in Alkohol, Aether und in Benzol, weniger in Wasser lösen.

Meta-Nitrobenzaldehyd, $C_7H_5NO_3 = 150,7$.



Litteratur: Bertagnini, Liebig's Ann. 1851, **79**, 260; Lippmann u. Hawliczek, Berichte 1876, **9**, 1463; Widmann, Berichte 1880, **13**, 678; Friedländer u. Henriques, Berichte 1881, **14**, 2802; Ehrlich, Berichte 1881, **14**, 2802.

Ausgangsmaterialien: Bittermandelöl (käufliches); concentrirte Schwefelsäure (vgl. Anm. S. 359); rothe rauchende Salpetersäure.

Darstellung.

In einem gut glasirten Topfe aus Steingut mischt man 2 l concentrirter Schwefelsäure mit 170 ccm rother rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1,475) und kühlt die Mischung durch Einstellen in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz auf 0° ab. Man lässt in die durch einen Porcellanquirl, der durch eine Wasserturbine getrieben wird, gut durchgerührte Flüssigkeit 500 g käufliches Bittermandelöl aus einem Hahntrichter in dem Tempo einlaufen, dass die Temperatur des Gemisches auf höchstens + 5° steigt. Sobald alles Bittermandelöl eingetragen ist, giesst man die saure Flüssigkeit in einen grossen Kolben und erwärmt langsam im Wasserbade auf

40°, lässt danach wieder abkühlen und giesst den Kolbeninhalt in dünnem Strahle und unter heftigem Umrühren auf fein geschlagenes Eis. Den ausgefallenen Nitroaldehyd wäscht man auf dem Colirtuche gut aus, presst ab, trocknet und krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn um. Man erhält ca. 550 g Rohprodukt und 475 g reinen Metanitrobenzaldehyd.

Vorgang.

$$C_6H_5.COH + HNO_3 = C_6H_4.NO_2.COH + H_2O.$$

Das beim Abpressen des m-Nitroaldehyds in geringer Menge ablaufende Oel enthält o-Nitrobenzaldehyd.

Prüfung.

Meta-Nitrobenzaldehyd bilde dünne, hellgelbe Nadeln, welche bei 58° schmelzen, sich wenig in kaltem, leichter dagegen in siedendem Wasser lösen und auch in Alkohol, sowie in Aether reichlich löslich sind.

Para-Nitrobenzaldehyd, $C_7H_5NO_3 = 150{,}7$.

Litteratur: Fischer u. Greiff, Berichte 1880, **13**, 670; Baeyer, Berichte 1881, **14**, 2317; D. R.-P. Nr. 15743 v. 20. Februar 1881; Friedländer, Berichte 1881, **14**, 2577; Basler, Berichte 1883, **16**, 2714; Friedländer u. Mähly, Liebig's Ann. 1885, **229**, 212; Richter, Berichte 1886, **19**, 1061.

I. Darstellung.

Ausgangsmaterialien: p-Nitrozimmtsäuremethylester (vgl. Zimmtsäureester, S. 300); Salpeter.

Requisiten: Eis; gespannter Dampf.

Man löst 103,5 g gut getrockneten, durch Umkrystallisiren gereinigten p-Nitrozimmtsäuremethylester in einer Porcellankelle in 760 ccm englischer Schwefelsäure und trägt bei einer Temperatur von 60° allmählich 135,5 g trockenen, fein gepulverten Salpeter ein, mit der Vorsicht, dass die Temperatur nicht über 70° steigt. Nach Beendigung der Reaction lässt man die dicklich gewordene Masse ca. 6 Stunden stehen und giesst dann auf 5 k gestossenes Eis, kolirt den krystallinischen, weissgelblichen Niederschlag ab und wäscht ihn aus. Danach digerirt man den rohen Nitroaldehyd längere Zeit mit 3%iger Sodalösung, saugt auf dem Nutschenfilter ab, wäscht

gut aus und krystallisirt aus heissem Wasser um. Man erhält ca. 70 g reinen p-Nitrobenzaldehyd.

Vorgang.

$$C_6H_4.NO_2.CH:CH.COOCH_3 + 7O = C_6H_4.NO_2.COH + 3CO_2 + 2H_2O.$$

II. Darstellung (nach v. Richter).

Man löst 40 g p-Nitrotoluol in 125—150 ccm Schwefelkohlenstoff, erhitzt den Kolben zum Sieden und lässt in die noch warme Flüssigkeit aus einem Hahntrichter unter gutem Umschütteln langsam 90 g Chromylchlorid zutropfen. Nur wenn sehr starke Erwärmung eintritt, kühle man den Kolben durch Einstellen in bereit gehaltenes Eiswasser ab. Es scheidet sich eine Verbindung von p-Nitrotoluol mit Chromylchlorid als dunkelbraunes Pulver ab, das man nach etwa 2tägigem Stehen absaugt und mit etwas Schwefelkohlenstoff auswäscht. Aus dem Filtrat gewinnt man durch längeres Stehenlassen und Erwärmen noch eine weitere Menge der Doppelverbindung.

Zur Darstellung des Nitroaldehyds trägt man die Doppelverbindung in Wasser ein, kocht den ausgeschiedenen Paranitrobenzaldehyd zur Entfernung des Schwefelkohlenstoffs mit Wasser aus und digerirt ihn, um etwas Paranitrobenzoësäure zu entfernen, mit verdünnter Sodalösung. Zur Reindarstellung krystallisirt man ihn aus heissem Wasser um.

Vorgang.

Chromylchlorid vereinigt sich mit p-Nitrotoluol zu der Doppelverbindung:

$$C_6H_4.CH_3.NO_2(CrO_2Cl_2)_2,$$

die sich mit Wasser nach folgender Gleichung umsetzt:

$$3[C_6H_4.NO_2.CH_3.(CrO_2Cl_2)_2] = 3C_6H_4<^{NO_2}_{COH} + 4CrCl_3 + 2CrO_3 + 3H_2O.$$

Die Anwendung grösserer Mengen von Nitrotoluol ist nicht zu empfehlen, da bei der Etard'schen Reaction sehr leicht Explosionen eintreten. Auch bei den hier angegebenen Quantitäten wird man gut thun, das Gesicht gegen solche Eventualitäten zu schützen, welche namentlich dann eintreten können, wenn eine grössere Menge Chromylchlorid zufliesst, ohne sofort in Reaction zu treten. Die vorgeschriebene Erwärmung des Schwefelkohlenstoffs soll dem vorbeugen.

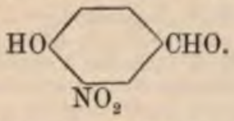
Prüfung.

p-Nitrobenzaldehyd krystallisirt aus Wasser in langen dünnen Prismen vom Schmelzpunkt 106—107°, die sich wenig in kaltem

Wasser, in Aether und Ligroïn lösen, leicht dagegen in Alkohol, Benzol und Eisessig. Seine Disulfitverbindung bildet glänzende, in Wasser leicht lösliche Blättchen. Mit Wasserdampf ist der Aldehyd sehr schwer flüchtig, so dass sich die Destillation mit Dampf zur Reinigung nicht empfiehlt.

---

p-Oxy-m-nitrobenzaldehyd, $C_7H_5NO_4 = 166{,}6$.



Litteratur: Mazzara, Gazz. chim. 1877, **7**, 285; Jahresber. **1877**, 617; Erdmann, D. R.-P. Nr. 60077 v. 16. September 1890.

Ausgangsmaterialien: p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd (S. 374); krystallisirtes Kaliumacetat.

Requisiten: Ein Oelbad.

Darstellung.

100 g p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd werden mit 200 g Kaliumacetat fein zerrieben und im Oelbade bis auf etwa 150° erhitzt. Sobald die Schmelze sich verflüssigt, nimmt man sie aus dem Oelbade. Die Reaction vollendet sich dann ohne äussere Wärmezufuhr. Die erkaltete Schmelze wird in heissem Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert, wobei der p-Oxy-m-nitrobenzaldehyd ausfällt. Zur Reinigung desselben kann die in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Natriumverbindung dienen, für welche die Analyse die Zusammensetzung $C_6H_3(ONa).NO_2CHO$ ergab.

In gleicher Weise gelingt die Ueberführung des p-Chlor-m-nitrobenzaldehyds in p-Oxy-m-nitrobenzaldehyd durch Erhitzen mit wässeriger Sodalösung auf 140—150° unter Druck oder durch Kochen mit der berechneten Menge Aetzkali.

Vorgang.

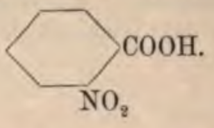
$$C_6H_3\begin{cases}COH\\Cl\\NO_2\end{cases} + H_2O = C_6H_3\begin{cases}COH\\OH\\NO_2\end{cases} + HCl.$$

Prüfung.

Para-Oxymetanitrobenzaldehyd bilde lange gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 142°, die sich leicht in Alkohol und in heissem Wasser, wenig in Aether, Chloroform und Benzol lösen.

---

o-Nitrobenzoësäure, $C_7H_5NO_4 = 166{,}6$.



Litteratur: Beilstein u. Kuhlberg, Liebig's Ann. 1872, **163**, 134; Griess, Liebig's Ann. 1873, **166**, 129; Widnmann, Liebig's Ann. 1878, **193**, 225; Monnet, Reverdin u. Nölting, Berichte 1879, **12**, 443; Noyes, Berichte 1883, **16**, 53.

Die Oxydation des o-Nitrotoluols mit Kaliumpermanganat oder Ferricyankalium verläuft glatt nur in sehr verdünnter Lösung, so dass sich einigermaassen beträchtliche Quantitäten nach den Vorschriften von Monnet, Reverdin und Nölting oder von Noyes mit den gewöhnlichen Hülfsmitteln des Laboratoriums kaum verarbeiten lassen. Sehr bequem ist dagegen die bisher in der Litteratur nicht veröffentlichte Oxydation des o-Nitrotoluols mit concentrirter Salpetersäure, welche gute Ausbeuten liefert (Darstellung II).

I. Darstellung durch Nitrirung der Benzoësäure.

Ausgangsmaterialien: Rückstände von der Darstellung der m-Nitrobenzoësäure.

Die Mutterlaugen von m-nitrobenzoësaurem Baryt (s. S. 370) werden zur Krystallisation eingedampft, wobei sich das noch in Lösung befindliche Meta-Salz mit Ortho-Salz gemischt in Warzen abscheidet. Die Ausscheidung wird auf einem Filter gesammelt und in einer Reibschale mit kaltem Wasser zerrieben. Das hierbei in Lösung gehende Ortho-Salz fügt man der in der ursprünglichen Mutterlauge befindlichen Hauptmenge von ortho-nitrobenzoësaurem Baryt hinzu, verdünnt die gesättigte Lauge mit dem doppelten Volumen heissen Wassers und fällt durch Zusatz von 250 ccm concentrirter Salzsäure. Die Ausbeute beträgt 140 g Ortho-Nitrobenzoësäure (aus 600 g Benzoësäure).

II. Darstellung aus o-Nitrotoluol.

Ausgangsmaterial: o-Nitrotoluol.

110 ccm o-Nitrotoluol werden mit 500 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,37 in einem Literkolben gemischt, der Kolben mit einem Kühler mit weitem, gut in den Kolbenhals passendem Rohre durch eine Dichtung aus Asbestschnur oder Asbestpappe[1] verbunden und die Mischung 2—3 Tage lang im gelinden Sieden erhalten. Beim Erwärmen geht das Nitrotoluol rasch in Lösung. Die beim Kochen aus dem oberen Kühlerende reichlich entweichenden Stickoxyde leitet man am bequemsten in die untere Oeffnung eines Bunsenbrenners. Wenn die

[1] Zum besseren Verschluss kann der Asbest mit etwas dünnem Gypsbrei angefeuchtet werden.

Oxydation vollendet ist, erstarrt der Kolbeninhalt beim Erkalten zu einer nicht mehr von Oeltröpfchen durchsetzten Krystallmasse, welche auf Asbest abgesaugt, zur völligen Reinigung in 1—2 l heissem Wasser suspendirt und durch Einleiten von Dampf zur Lösung gebracht wird, wobei sich etwa noch anhaftende Spuren von o-Nitrotoluol rasch mit den Wasserdämpfen verflüchtigen. Beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirt die o-Nitrobenzoësäure in Prismen aus.

Vorgang.

$$C_6H_4{<}^{CH_3}_{NO_2} + 3\,O = C_6H_4{<}^{COOH}_{NO_2} + H_2O.$$

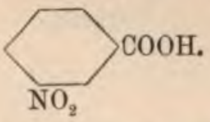
Die salpetersaure Mutterlauge enthält noch etwas unverändertes o-Nitrotoluol gelöst; mit rother rauchender Salpetersäure oder besser mit der käuflichen sogenannten absoluten Salpetersäure (96—98 %) auf ein spec. Gew. von 1,4 verstärkt, kann sie zu einer neuen Oxydation dienen.

Prüfung.

o-Nitrobenzoësäure bilde farblose, trikline Prismen, die bei 147° schmelzen. 1 g Säure löst sich in 164 g Wasser von 16,5°. Die Säure schmeckt intensiv süss und ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Ihr Baryumsalz krystallisirt mit 3 Molekülen Krystallwasser in gelben, triklinen Krystallen, die sich in Wasser leicht lösen.

---

m-Nitrobenzoësäure, $C_7H_5NO_4 = 166{,}6$.



Litteratur: Mulder, Liebig's Ann. 1840, **34**, 297; Gerland, Liebig's Ann. 1854, **91**, 187; Ernst, Jahresber. **1860**, 299; Griess, Berichte 1875, **8**, 526; 1877, **10**, 1871; Widnmann, Liebig's Ann. 1878, **193**, 202.

Die käufliche aus Toluol dargestellte Benzoësäure enthält oft sehr grosse Mengen von Chlor, welches bei der Nitrirung zum Theil in Form von Salzsäure entweicht. Eine solche Benzoësäure ist zur Darstellung von m-Nitrobenzoësäure ganz unbrauchbar, indem die Ausbeute wesentlich von der Reinheit des Ausgangsmaterials abhängig ist.

Ausgangsmaterialien: Chlorfreie Benzoësäure, concentrirte Schwefelsäure (Monohydrat), Kalisalpeter.

Requisiten: Ein Rührwerk.

Darstellung.

Benzoësäure wird durch Schmelzen in einer bedeckten Porcellankelle entwässert. Nach dem Wiedererstarren pulvert man die Säure und vermischt 300 g davon mit 600 g trockenem gepulverten Kalisalpeter. Nun erwärmt man auf dem Gasofen in einer Porcellankelle von 2 l Inhalt 750 ccm concentrirte Schwefelsäure [1] auf 70°, löscht die Flammen aus und trägt das Gemisch von Benzoësäure und Kalisalpeter allmählich ein, indem man durch einen mit der Wasserturbine in Umdrehung versetzten Porcellanquirl umrührt. Hierbei findet Erwärmung statt, und man muss daher das Eintragen so regeln, dass die Temperatur nicht über 80° steigt. Nach vollendetem Eintragen zündet man die Flammen wieder an und erwärmt unter fortgesetztem Rühren so lange auf 90°, bis sich das Nitrirungsprodukt als Oelschicht auf der Oberfläche der Schwefelsäure abgeschieden hat. Beim Erkalten erstarren beide Schichten, lassen sich aber leicht von einander trennen. Die untere, aus Kaliumdisulfat und überschüssiger Schwefelsäure bestehende wird entfernt. Den oberen Krystallkuchen wäscht man mit kaltem Wasser und unterwirft ihn der Destillation mit Wasserdampf, um etwa unverändert gebliebene Benzoësäure überzutreiben. Bei gut gelungener Operation geht nichts über. Der Rückstand wird kochend mit etwa 750 g Aetzbaryt bis zur eben alkalischen Reaction versetzt, auf 15 l aufgefüllt und die Barytsalze durch Einleiten von Wasserdampf in Lösung gebracht. Man filtrirt durch einen Heisswassertrichter, worauf sich beim Erkalten des Filtrats sofort reiner m-nitrobenzoësaurer Baryt in Nadeln ausscheidet. Die Mutterlaugen werden auf o-Nitrobenzoësäure (S. 368) verarbeitet.

Zur Darstellung freier m-Nitrobenzoësäure kocht man das gepulverte Barytsalz mit Salzsäure, saugt nach dem Erkalten die m-Nitrobenzoësäure ab, wäscht mit kaltem Wasser aus und krystallisirt sie aus Wasser um. Die Ausbeute beträgt 250 g.

Vorgang.

$$C_6H_5.COOH + NO_3H = C_6H_4<^{COOH}_{NO_2} + H_2O.$$

Es bilden sich hierbei hauptsächlich Meta- und Ortho-Nitrobenzoësäure, die man durch die verschiedene Löslichkeit der Barytsalze in Wasser trennt. Para-Nitrobenzoësäure tritt nur in ganz geringer Menge auf (etwa 2% der angewendeten Benzoësäure).

Prüfung.

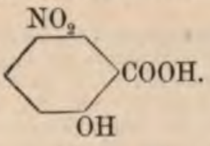
m-Nitrobenzoësäure bilde farblose Nadeln oder Tafeln, die bei 141—142° schmelzen. 1 g Säure braucht 425 g Wasser von 16,5° und 10 g Wasser von 100° zur Lösung; in Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich. Ihr Baryumsalz krystallisirt mit 4 Molekülen

[1] Vgl. die Anmerkung auf S. 359.

Krystallwasser in glänzenden Nadeln, die in 265 Theilen kalten und in 19 Theilen Wasser von 100° löslich sind. Das Natriumsalz enthält 3 Moleküle Krystallwasser und krystallisirt in farblosen Tafeln, die in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind.

m-Nitrobenzoësäure schmilzt unter heissem Wasser zu einem Oel (Unterschied von p-Nitrobenzoësäure).

Nitrosalicylsäure, $C_7H_5NO_5 = 182{,}6$.



Litteratur: Hasse, Berichte 1877, **10**, 2188; Griess, Berichte 1878, **11**, 1730; Hübner, Liebig's Ann. 1879, **195**, 6; Schiff u. Masino, Liebig's Ann. 1879, **198**, 258.

Ausgangsmaterialien: Salicylsäure; Eisessig.

Darstellung.

50 g Salicylsäure werden in 400 ccm Eisessig aufgelöst und zu der erkalteten Lösung unter Umrühren 20 ccm rothe rauchende Salpetersäure vom spec. Gew. 1,475 langsam zugegeben. Den Porcellanbecher, der die Mischung enthält, stellt man dabei in kaltes Wasser und sorgt dafür, dass die Temperatur des Nitrirungsgemisches 30° nicht übersteige. Die Masse hält sich einige Stunden auf dieser Temperatur. Erst wenn sie wieder auf Zimmertemperatur erkaltet ist, nimmt man den Becher aus dem Kühlwasser heraus, verdünnt den goldgelben Krystallbrei mit 1 l Eiswasser, saugt ab und wäscht mit wenig kaltem Wasser aus. Man krystallisirt die Säure zur Reinigung aus heissem Wasser um.

Vorgang.

$$OH.C_6H_4.COOH + NO_2.OH = OH.C_6H_3.COOH.NO_2 + H_2O.$$

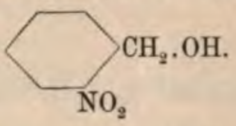
Als Nebenprodukt entsteht eine leichter lösliche Nitrosalicylsäure, nämlich die 3-Nitro-2-oxybenzol-1-carbonsäure, welche beim Umkrystallisiren in der Mutterlauge verbleibt.

Prüfung.

Nitrosalicylsäure bilde lange, bei 228° schmelzende Nadeln, von denen 1 Theil 1475 Theile Wasser von 15,5° zur Lösung

braucht. Die Säure ist leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol; ihre wässerige Lösung giebt mit Eisenchloridlösung eine blutrothe Färbung.

Ortho-Nitrobenzylalkohol, $C_7H_7NO_3 = 152{,}7$.



Litteratur: Jaffé, Zeitschr. physiol. Chem. II, 55; Friedländer u. Henriques, Berichte 1881, **14**, 2804; Geigy u. Königs, Berichte 1885, **18**, 2403; Eugen Fischer, D. R.-P. Nr. 48722 v. 17. October 1888; Paal u. Bodewig, Berichte 1892, **25**, 2961; Söderbaum u. Widmann, Berichte 1892, **25**, 3290; Häussermann u. Beck, Berichte 1892, **25**, 2445; Journ. prakt. Chem. 1893, [2] **47**, 399.

Bei der Darstellung dieses Alkohols wird das Ausschütteln grösserer Wassermengen mit Aether lästig empfunden. Vielleicht wird es sich empfehlen, die verdünnte Lösung der Destillation zu unterwerfen, wobei der flüchtige Nitroalkohol mit den ersten Litern Wasser übergehen dürfte.

Ausgangsmaterial: o-Nitrobenzylchlorid (S. 373).

Darstellung.

20 g o-Nitrobenzylchlorid werden mit 60 g gefälltem Calciumcarbonat und 12 l Wasser 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Hierbei nimmt die Flüssigkeit eine dunkle Färbung an. Man filtrirt heiss vom überschüssigen Carbonat ab, lässt erkalten und schüttelt mit Aether aus. Nach dem Verdunsten desselben hinterbleibt der Nitroalkohol, welcher aus siedendem Benzol umkrystallisirt wird.

Die Ausbeute beträgt 14 g Rohprodukt (80% der Theorie).

Vorgang.

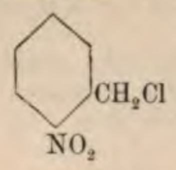
$$2.C_6H_4(NO_2)CH_2Cl + K_2CO_3 + H_2O = 2.C_6H_4(NO_2)CH_2OH + 2KCl + CO_2.$$

Prüfung.

o-Nitrobenzylalkohol bilde lange, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 74°, die beim schnellen Erhitzen verpuffen. Der Alkohol ist schwer löslich in Wasser, leicht dagegen in Alkohol und Aether.

---

o-Nitrobenzylchlorid, $C_7H_6NO_2Cl = 171,1$.



Litteratur: Beilstein u. Geitner, Liebig's Ann. 1866, **139**, 337; Wachendorff, Berichte 1875, **8**, 1101; Gabriel u. Borgmann, Berichte 1883, **16**, 2066; Nölting, Berichte 1884, **17**, 385; Kumpf, Liebig's Ann. 1884, **224**, 100; Geigy u. Königs, Berichte 1885, **18**, 2402; Häussermann u. Beck, Berichte 1892, **25**, 2445.

Statt des von Häussermann u. Beck empfohlenen Schwefels kann man auch Phosphorpentachlorid bei der Chlorirung des o-Nitrotoluols zusetzen. Die glatte Bildung höherer Chlorirungsstufen (Benzalchlorid, Benzotrichlorid) wird in jedem Falle durch eine von der in Ortho-Stellung befindlichen Nitrogruppe veranlasste Verharzung vereitelt. Ob sich an o-Nitrobenzylchlorid mit Phosphorchlorid bessere Ausbeuten erzielen lassen als mit Schwefel, haben wir nicht untersucht. — Da sich das o-Nitrobenzylchlorid bei dem Verfahren von Häussermann nur unvollständig von dem unverändert gebliebenen Nitrotoluol trennen lässt, wird es sich empfehlen, die nicht krystallisirenden Antheile des Reactionsproduktes immer wieder zu einer neuen Chlorirung zu verwenden.

Ausgangsmaterialien: o-Nitrotoluol; Schwefel.

Requisiten: Ein Chlorentwickelungsapparat; gespannter Wasserdampf.

Darstellung.

200 g reines o-Nitrotoluol werden in einem Kolben mit 100 g Schwefel gemischt und im Oelbade erhitzt. Sobald die Temperatur auf 120—130° gestiegen ist, leitet man einen sorgfältig getrockneten Chlorstrom in möglichst feiner Vertheilung (vergl. S. 24) durch die Mischung; ein an den Kolben angesetzter, nicht zu kurzer Kühler verdichtet die mit den entweichenden Salzsäure- und Chlordämpfen mitgerissenen geringen Mengen von Nitrotoluol; die entweichenden Gase werden in Absorptionsgefässen mit Wasser und Natronlauge unschädlich gemacht. Nach ca. 10stündigem Erhitzen auf 120—130° ist in dem austretenden Gasgemenge keine nennenswerthe Quantität von Salzsäure mehr nachweisbar; man unterbricht die Operation, behandelt das Reactionsprodukt zur Zerstörung des darin enthaltenen Chlorschwefels mit Wasser und destillirt die durch ausgeschiedenen Schwefel stark getrübte Flüssigkeit mit Wasserdampf.

Zunächst geht unverändertes o-Nitrotoluol über; die schwerer flüchtigen Theile des Destillates werden gesondert aufgefangen und vom Wasser getrennt. Nach mehrtägigem Stehen bei niedriger Temperatur scheiden sich gut ausgebildete rhombische Krystalle von o-Nitrobenzylchlorid ab (ca. 30 g), die nach dem Abpressen des anhängenden Oeles aus Alkohol umkrystallisirt werden.

Vorgang.

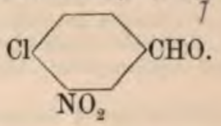
$$C_6H_4<^{CH_3}_{NO_2} + 2Cl = C_6H_4<^{CH_2.Cl}_{NO_2} + HCl.$$

Selbst bei Anwendung sehr starker Kälte gelingt es nicht, die ganze Menge (30 %) des gebildeten o-Nitrobenzylchlorids aus dem öligen Destillat auszuscheiden.

Prüfung.

o-Nitrobenzylchlorid bilde derbe, kalkspathähnliche Krystalle, die bei 47° (Häussermann), 48—49° (Gabriel und Borgmann) schmelzen, sich leicht in heissem Benzol, Aether und Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol lösen. Durch Kochen mit wässerigen Alkalien entsteht der bei 74° schmelzende o-Nitrobenzylalkohol (S. 372).

4-Chlor-3-nitrobenzaldehyd, $C_6H_4ClNO_3$ = 185,05.



Synonymon: p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd.

Litteratur: H. Erdmann, D. R.-P. Nr. 62180 vom 7. April 1891.

Ausgangsmaterial: p-Chlorbenzaldehyd (S. 140).

Requisiten: Eine Wasserturbine mit Porcellanquirl.

Darstellung.

1 kg p-Chlorbenzaldehyd wird in 6 kg concentrirter Schwefelsäure gelöst, durch Einstellen in Eis abgekühlt und mit einem durch eine Wasserturbine getriebenen Porcellanquirl gut durchgerührt. Nun lässt man 433 ccm Salpetersäure von 78 % (spec. Gew. 1,452) in dem Tempo einlaufen, dass die Temperatur während des Einlaufens der Säure nicht über 25° steigt. Schliesslich erwärmt man im Wasserbade auf 80—90° und erhält ¼ Stunde lang auf dieser Temperatur. Die abgekühlte Mischung wird alsdann in 18 l Eiswasser eingetragen und der krystallisirte p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd nach mehrstündigem Stehen abfiltrirt und getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 1,3 kg.

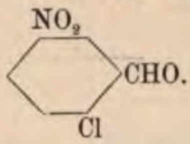
Vorgang.

$$C_6H_4<^{COH}_{Cl} + NO_3H = C_6H_3\begin{matrix}\diagup COH \\ -Cl \\ \diagdown NO_2\end{matrix} + H_2O.$$

Prüfung.

Der p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd löst sich in etwa 250 Theilen kochendem Wasser und krystallisirt daraus in feinen weissen Nadeln; in Chloroform ist er sehr leicht löslich und scheidet sich aus dieser Lösung auf Zusatz von viel Ligroïn in glänzenden langen Nadeln ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 62°. Ueber die Einwirkung von Alkalien vgl. S. 367, von Methylalkohol vgl. S. 378.

5-Nitro-2-chlorbenzaldehyd, $C_7H_4ClNO_3 = 185{,}0$.



Litteratur: H. Erdmann, Liebig's Ann. 1893, **272**, 153.

Ausgangsmaterial: o-Chlorbenzaldehyd.

Requisiten: Eine Wasserturbine und ein Porcellanquirl als Rührwerk.

Darstellung.

70 g o-Chlorbenzaldehyd werden in 160 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung durch äussere Kühlung mit Eis auf + 10° gebracht. Sodann lässt man eine Mischung von 44 g gelber rauchender Salpetersäure mit 80 ccm Schwefelsäure langsam einlaufen, während man die Flüssigkeit mittelst eines durch die Wasserturbine getriebenen Porcellanquirls ordentlich durchrührt. Die Temperatur darf nicht über 16° steigen. Wenn alle Salpetersäure eingelaufen ist, rührt man noch eine halbe Stunde und giesst dann auf Eis. Der Nitroaldehyd fällt sofort als gelbe, feste, krystallinische Masse aus; man saugt ihn ohne Zeitverlust ab, wäscht mit Sodalösung und Wasser, presst ab und trocknet im Vacuum über Schwefelsäure.

Die Ausbeute an trockenem Rohprodukt (Schmelzpunkt 77 bis 79°) entspricht der theoretischen (92 g). Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus einem Gemisch von 2 Theilen Chloroform und 1 Theil Ligroïn gewinnt der Aldehyd den constanten Schmelzpunkt 79—80°.

Vorgang.

$$C_6H_4<\begin{matrix}COH\\Cl\end{matrix} + NO_2.OH = C_6H_3\begin{matrix}\diagup COH\\ -Cl\\ \diagdown NO_2\end{matrix} + H_2O.$$

Prüfung.

Der 5-Nitro-2-chlorbenzaldehyd krystallisirt aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroïn in harten, sternförmig gruppirten stumpfen Nadeln, die an der Luft ein etwas verwittertes Aussehen annehmen; bei langsamer Krystallisation in derben weissen, zu harten Rosetten vereinigten Täfelchen. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt er in Blättchen. In ganz reinem Zustande schmilzt er bei 80°, doch drücken sehr geringe Verunreinigungen, Feuchtigkeit und Mutterlaugeneinschlüsse den Schmelzpunkt leicht etwas herunter. In Chloroform löst sich der Aldehyd sehr leicht, schwer in Schwefelkohlenstoff. Sein Oxim schmilzt bei 147—148°. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht die 2-Chlor-5-nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 165°.

Phenylnitroäthylen, $C_8H_7NO_2 = 148,7$.

$C_6H_5.CH{=}CH.NO_2$.

Synonyma: ω-Phenylnitroäthylen; ω-Nitrostyrol.

Litteratur: Simon, Liebig's Ann. 1839, **31**, 269; Blyth u. Hofmann, Liebig's Ann. 1845, **53**, 297; H. Erdmann, Berichte 1884, **17**, 412; Priebs, Liebig's Ann. 1884, **225**, 321; H. Erdmann, Berichte 1891, **24**, 2773.

Wenn es sich um Darstellung grösserer Mengen Phenylnitroäthylens handelt, so ist wegen der besseren Ausbeute die Darstellung aus Benzaldehyd und Nitromethan zu empfehlen. Will man dagegen rasch und bequem in den Besitz geringerer Mengen ω-Nitrostyrols gelangen, so wird man zweckmässig von der Zimmtsäure ausgehen (Darstellung II), da die Destillation mit Nitrit nur ½ Stunde Zeit erfordert und das erhaltene ω-Nitrostyrol sofort rein ist. Die Condensation des Benzaldehyds mit Nitromethan lässt sich auch in wässeriger alkalischer Lösung bewirken, ebenso wie die Bildung der δ-Benzallävulinsäure (S. 260) und des Benzalacetons (S. 167). Da über diese sehr bequeme Methode indessen genauere Angaben nicht vorliegen, wird im Folgenden nur die Condensation mittelst Chlorzink beschrieben.

I. Darstellung.

Ausgangsmaterialien: Nitromethan, Benzaldehyd, Chlorzink.

Man mischt 106 g Benzaldehyd mit 61 g Nitromethan. Von diesem Gemisch giebt man je 50 ccm unter Zusatz von 3 g Chlorzink in starkwandige Glasröhren, schmilzt dieselben zu und erhitzt sie ungefähr 8 Stunden lang auf 160°.

Beim Oeffnen der erkalteten Röhren entweicht unter mässigem Druck eine geringe Menge Gas. Der Inhalt der Röhren bildet zwei Schichten; die untere besteht aus wässeriger Chlorzinklösung, die

obere, welche zwar dunkelbraun, aber bei gutem Verlaufe der Operation noch durchscheinend ist, enthält ausser den nicht in Reaction getretenen Resten von Benzaldehyd und Nitromethan das gebildete Phenylnitroäthylen und durch weitere Zersetzung entstandenes Harz. Man unterwirft nun das Produkt der Destillation mit Wasserdampf. Zunächst geht dabei hauptsächlich Nitromethan, dann ein Gemisch von Nitromethan und Benzaldehyd, darauf Benzaldehyd über. Wenn die Tropfen des übergehenden Benzaldehyds einen zimmtartigen Geruch annehmen, fängt man das Destillat in kleinen Antheilen im Reagensrohr auf und prüft, ob die darin schwimmenden Tropfen beim Abkühlen, Schütteln, eventuell beim Zusatz eines Krystalls von Phenylnitroäthylen erstarren. Sobald dies geschieht, legt man eine neue Vorlage vor und leitet die Destillation derart, dass das Destillat noch warm in die Vorlage gelangt; anderenfalls tritt leicht Verstopfung des Kühlrohrs ein. In der Vorlage erstarrt das Phenylnitroäthylen in prachtvollen, oft das ganze Gefäss durchsetzenden, spiessigen Krystallen. Man destillirt so lange, als die übergehende Flüssigkeit noch durch Tröpfchen von Phenylnitroäthylen getrübt ist, und lässt zur völligen Abscheidung derselben das Destillat eine Nacht stehen. Das Produkt wird dann abfiltrirt und zwischen Fliesspapier abgepresst. Zur völligen Reinigung wird es aus Petroläther umkrystallisirt. Das vom Phenylnitroäthylen abfiltrirte Wasser enthält nur Spuren davon gelöst, so dass ihre Gewinnung durch Ausschütteln mit Aether sich nicht lohnt. Im Destillirkolben bleibt ein dunkelbraunes, in der Kälte sprödes Harz zurück, dessen Menge bei gut gelungener Operation nicht bedeutend ist.

Das anfangs übergetriebene Gemenge von Nitromethan und Benzaldehyd wird im Scheidetrichter von dem mit übergegangenen Wasser getrennt. Das so gewonnene Gemisch wird wieder mit Chlorzink in Glasröhren eingeschmolzen und aufs Neue 8 Stunden auf 160° erhitzt. Da das Gemenge Wasser enthält, nimmt man 6 g Chlorzink auf 50 ccm des Gemisches. Man wiederholt die Operationen, so lange man noch Phenylnitroäthylen erhält.

Die Ausbeute an Phenylnitroäthylen beträgt bei der ersten Operation 30—40% der theoretischen Menge, bei den nachfolgenden Operationen wird sie kleiner. Die Gesammtausbeute erreicht ca. 60%.

Vorgang.

$$C_6H_5CHO + CH_3NO_2 = C_6H_5.CH{=}CH(NO_2).$$

Das Chlorzink wirkt wasserentziehend. Bei grösserem Zusatz von Chlorzink, auch durch zu langes Erhitzen wird die Ausbeute herabgedrückt.

II. Darstellung.

Ausgangsmaterialien: Zimmtsäure; Natriumnitrit.

In einem Kolben von ca. 1 l Inhalt werden 20 g Zimmtsäure mit 100 ccm 10%iger Natriumnitritlösung übergossen und das Ge-

misch mit Wasserdampf destillirt. Es entweicht Stickoxyd und mit den Wasserdämpfen geht das Phenylnitroäthylen in sofort erstarrenden Oeltröpfchen über. Man filtrirt vom Wasser ab und krystallisirt aus Petroläther um.

Ausbeute: ca. 1 g aus 20 g Zimmtsäure, das ist ungefähr 15% der theoretischen Ausbeute.

Die Hauptmenge der angewandten Zimmtsäure befindet sich als Natronsalz in der rückständigen Lösung; sie kann daraus durch Schwefelsäure gefällt und zu einer neuen Operation benutzt werden.

Vorgang.

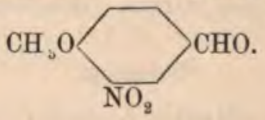
$$3\,C_6H_5CH{=}CH\text{-}COOH + 3\,NaNO_2 = 2\,C_6H_5CH{=}CH\text{-}COONa$$
$$+ C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}NO_2 + 2\,NO + HNaCO_3 + H_2O.$$

Prüfung.

Phenylnitroäthylen bildet, aus heissem Petroläther umkrystallisirt, schwefelgelbe Nadeln, welche bei 58° schmelzen und unter starker Zersetzung zwischen 250 und 260° destilliren. Es besitzt einen durchdringenden Zimmtgeruch, der besonders lebhaft hervortritt, wenn man es mit Wasser kocht, mit dessen Dampf es sehr flüchtig ist. Auf die Haut gebracht, röthet es dieselbe stark und bewirkt lebhaftes Brennen; die Schleimhäute des Auges und der Nase werden von mit Phenylnitroäthylen beladenen Wasserdämpfen stark afficirt. Phenylnitroäthylen ist wenig löslich in heissem, so gut wie unlöslich in kaltem Wasser, dem es aber doch seinen Geruch mittheilt. Es löst sich sehr leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform, leicht in Eisessig und Alkohol, weniger leicht in Petroläther.

---

p-Methoxy-m-nitrobenzaldehyd, $C_8H_7NO_4 = 180{,}6$.



Litteratur: Einhorn u. Grabfield, Liebig's Ann. 1888, **243**, 370; H. Erdmann, D. R.-P. Nr. 60077 vom 16. September 1890.

Ausgangsmaterial: p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd (S. 374).

Darstellung.

100 g p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd werden in Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 30 g Aetzalkali in etwa 200 ccm Methylalkohol im Wasserbade gekocht. Nachdem die Abscheidung des

Chlorkaliums vollendet und neutrale Reaction eingetreten ist, wird der überschüssige Methylalkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Derselbe erstarrt dann bald zu einem Brei von Krystallnadeln, welche durch Ueberführen in die leicht lösliche Natriumdisulfitverbindung, Filtriren und Abscheiden mittelst verdünnter Schwefelsäure in ganz reinem Zustande erhalten werden.

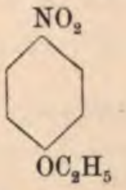
Vorgang.

$$C_6H_3\begin{cases}COH\\NO_2\\Cl\end{cases} + CH_3OH + KOH = C_6H_3\begin{cases}COH\\NO_2\\O.CH_3\end{cases} + KCl + H_2O.$$

Prüfung.

p-Methoxy-m-nitrobenzaldehyd krystallisirt aus Chloroform auf Zusatz von Ligroïn in concentrisch gruppirten weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 85°.

Para-Nitrophenetol, $C_8H_9NO_3 = 166{,}65$.



Litteratur: Hallock, American chem. Journ. 1879/80, **1**, 271; Fritzsche, Liebig's Ann. 1879, **110**, 166; Andreae, Journ. prakt. Chem. 1880, [2] **21**, 331; Willgerodt, Berichte 1881, **14**, 2636; 1882, **15**, 1002; Kolbe, Journ. prakt. Chem. 1883, [2] **28**, 62; Willgerodt u. Ferko, Journ. prakt. Chem. 1886, [2] **33**, 152.

Die Darstellung von p-Nitrophenetol durch Erhitzen von p-Nitrophenolnatrium mit äthylschwefelsaurem Salz ist nicht ungefährlich, weil dabei gelegentlich Explosionen eintreten[1]. Die im Folgenden beschriebene Methode liefert bei peinlichem Ausschluss von Wasser gute Ausbeuten.

Ausgangsmaterialien: p-Nitrophenolnatrium, Bromäthyl.

Darstellung.

200 g sehr sorgfältig bei 110° getrocknetes p-Nitrophenolnatrium werden mit 1 l absolutem, über frisch gebranntem Marmor entwässertem Alkohol übergossen und nach Zugabe von 140 g Brom-

[1] Ueber die Ursache dieser Explosionen vergleiche Willgerodt und Ferko.

äthyl im eisernen Autoklaven 4 Stunden lang auf 100° erhitzt. Man destillirt dann den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser, saugt das rasch erstarrende p-Nitrophenetol ab und reinigt es durch Destillation im Vacuum oder durch Destillation mit Wasserdampf.

Vorgang.

$$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{ONa}{NO_2} + C_2H_5.Br = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{NO_2} + NaBr.$$

Prüfung.

p-Nitrophenetol bilde weisse, kurze dicke Prismen von süssem, anisartigem Geruch, die bei 60° schmelzen und unter 758 mm Druck bei 283° sieden. In Wasser ist es vollkommen unlöslich, löst sich dagegen in Alkohol und in Aether.

I. Nitrosokörper und Oxime.

Freies Hydroxylamin, $NH_3O = 33$.

$NH_2.OH$.

Synonymon: Oxyammoniak.

Litteratur: Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. Pays-Bas 1891, **10**, 100; 1892, **11**, 18; Berichte 1894, **27**, 967; Brühl, Berichte 1893, **26**, 2509.

Ausgangsmaterialien: Salzsaures Hydroxylamin, Methylalkohol, Natrium.

Darstellung.

70 g salzsaures Hydroxylamin werden in Methylalkohol gelöst, ebenso 23 g Natrium in 230 ccm Methylalkohol. Die Mischung beider Lösungen wird vom ausgeschiedenen Kochsalz durch Absaugen befreit und in einem Vacuumapparat unter möglichst geringem Druck rasch destillirt. Man benutzt hierzu am besten einen Apparat, welcher eine continuirliche fractionirte Destillation im Vacuum gestattet. Die methylalkoholische Lösung giebt man in einen Destillirkolben, welcher mit einem Thermometer und einem zur Capillare ausgezogenen Hahnrohr versehen ist. An den Kolben schliesst sich ein Liebigscher Kühler mit kaltem Wasser und hieran der Recipient, welcher in einer Eis-Kochsalzmischung steht. Während der Destillation wird ein Gasstrom durch den Apparat geleitet, welcher so regulirt wird, dass bei ca. 22 mm die Destillation vor sich geht. Der Destillationskolben befindet sich in einem Wasserbade, welches vorsichtig erwärmt wird. Zuerst geht der Methylalkohol über; derselbe wird fast vollständig von der Pumpe abgesaugt.

Bei 56—57° unter 22 mm Druck destillirt das freie Hydroxylamin über. Jeder einzelne in die Vorlage gelangende Tropfen erstarrt sogleich, und wird hierdurch der Zersetzung und Verdampfung entzogen.

Bei dieser Art des Verfahrens erhält man das Hydroxylamin

in einer Operation sofort in reinem Zustande. Aus der kleinen Menge sehr concentrirter Lösung, welche man als Vorlauf erhält, kann durch nochmalige Destillation der Rest in festem Zustande abgeschieden werden.

Ausbeute ungefähr 66% der Theorie.

Vorgang.

$$NH_2OH.HCl + CH_3.ONa = NaCl + CH_3.OH + NH_2OH.$$

Obwohl das Hydroxylamin bei ca. 33° schmilzt, erstarrt es doch bei einer 0° nur wenig überschreitenden Temperatur nicht, so dass eine Verstopfung des Kühlers nicht zu befürchten ist. Unter 0° abgekühlte Flüssigkeiten, z. B. Eis-Kochsalzlösungen, dürfen jedoch zur Speisung des Kühlers nicht benutzt werden, weil alsdann das Hydroxylamin schon im Kühlrohre erstarrt.

Prüfung.

Freies Hydroxylamin krystallisire in langen, farblosen Spiessen, welche bei 33,05° schmelzen und unter 22 mm Druck bei 58° sieden. Verflüssigt, kann das Hydroxylamin in der Ruhe auf 0° abgekühlt werden, ohne zu erstarren, wird aber, heftig erschüttert, fest. Im starren Zustande lässt es sich bei niederer Temperatur längere Zeit aufbewahren. Flüssig hält es sich nur bei 0°; bei 10° dagegen macht sich schon durch beginnende Bläschenbildung eine Zersetzung bemerkbar, und bei über 20° erfolgt eine continuirliche Gas-Entwickelung, die um so lebhafter wird, je mehr die Temperatur steigt.

Acetoxim, $C_3H_7NO = 72,9$.

$$\begin{array}{c} CH_3\text{-}C\text{-}CH_3 \\ \| \\ NOH \end{array}$$

Litteratur: V. Meyer u. Janny, Berichte 1882, **15**, 1324, 1529; Janny, Berichte 1883, **16**, 170.

Ausgangsmaterialien: Hydroxylamin, Aceton, Natriumcarbonat (wasserfrei).

Darstellung.

70 g salzsaures Hydroxylamin werden in 530 ccm 10%iger Sodalösung (enthaltend 53 g wasserfreies Natriumcarbonat) gelöst und 73 ccm Aceton hinzugegeben. Man lässt die Mischung in verschlossener Flasche stehen, wobei im Verlauf von 24 Stunden der Geruch des Acetons verschwindet. Dann extrahirt man die genau neutrale Lösung mit Aether, trocknet die Aetherextracte mit Chlor-

calcium und destillirt die Hauptmenge des Aethers vorsichtig aus dem Wasserbade ab. Den Destillationsrückstand überlässt man in einer lose zugedeckten Schale an einem kühlen Orte der Krystallisation, wobei das Acetoxim in Krystallen hinterbleibt, die ihrer Flüchtigkeit wegen bald gesammelt und in geschlossener Flasche aufbewahrt werden. Die etwas schwankende Ausbeute beträgt 25—30 g.

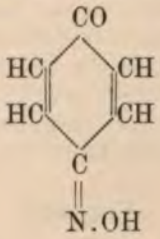
Vorgang.

$$CH_3.CO.CH_3 + NH_2.OH = CH_3.C{=}NOH.CH_3.$$

Prüfung.

Acetoxim bilde farblose, harte Prismen, die bei 59—60° schmelzen. In wässerigen Alkalien und Säuren, Alkohol, Aether sowie Ligroïn löst es sich sehr leicht auf. Es verflüchtigt sich rasch beim Stehen an der Luft, auch mit Aetherdämpfen ist es flüchtig. Acetoxim giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaction nicht.

Nitrosophenol, $C_6H_5NO_2 = 122,75$.



Synonymon: Chinonoxim.

Litteratur: Baeyer u. Caro, Berichte 1874, 7, 809, 967; Ter Mer, Berichte 1875, 8, 623; Stenhouse u. Groves, Liebig's Ann. 1877, 188, 360; Goldschmidt, Berichte 1884, 17, 213; Bridge, Liebig's Ann. 1893, 277, 85.

I. Darstellung.

Ausgangsmaterial: Rückstände von der Darstellung des Dimethylamins.

Die bei der Darstellung des Dimethylamins (siehe S. 406) im Kolben hinterbleibenden Flüssigkeiten werden noch heiss durch ein Faltenfilter filtrirt, wobei etwas Harz auf dem Filter hinterbleibt. Zu dem dunkelbraunen Filtrat giebt man auf jedes Liter Flüssigkeit unter Umrühren 1/4 kg Kochsalz zu und kühlt auf 0° ab. Hierbei erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei von Nitrosophenolnatrium,

welches fast vollständig in Form rother Kryställchen ausgesalzen wird. Man saugt die sehr voluminöse Krystallmasse auf einem Nutschenfilter ab, löst sie in möglichst wenig kaltem Wasser auf, sättigt die Lösung mit Kohlensäure und schüttelt mit Thierkohle, bis eine abfiltrirte Probe durch Säure rein weiss gefällt wird. Die abfiltrirte, schön rothbraune Lösung wird nun unter Umrühren vorsichtig in eiskalte, verdünnte Schwefelsäure gegossen, der schwach gelblich grüne Niederschlag abgesaugt und mit Aether aufgenommen. Aus der intensiv und rein grün gefärbten Lösung krystallisirt beim Verdunsten das Nitrosophenol in schwach bräunlich grünen, concentrisch vereinigten grossen Blättern. Die Ausbeute beträgt 35—40% der theoretischen Menge.

Vorgang.

$$C_6H_4{<}^{NO}_{N(CH_3)_2} + NaOH = C_6H_4{<}^{NO}_{ONa} + NH{<}^{CH_3}_{CH_3}.$$

II. Darstellung.

Ausgangsmaterialien: Phenol, Aetznatron, Natriumnitrit.

60 g Phenol, 27 g Aetznatron und 54 g Natriumnitrit werden in 1500 ccm Wasser aufgelöst und auf 7—8° abgekühlt. Hierzu wird langsam unter Kühlen und Umschütteln eine Lösung von 150 g Schwefelsäure in 400 ccm Wasser gegeben. Nach zwei Stunden wird das ausgeschiedene Chinonoxim abfiltrirt, mit Eiswasser gewaschen und durch Aufnehmen in Aether und Behandeln mit Thierkohle in der Kälte gereinigt. Beim Einengen der ätherischen Lösung scheidet sich das Chinonoxim in gelblichen Nadeln ab, die schnell getrocknet werden. Durch Umkrystallisiren aus Toluol erhält man das Chinonoxim chemisch rein in schwach bräunlichen Nadeln.

Vorgang.

$$C_6H_5.OH + HNO_2 = C_6H_4{<}^{OH}_{NO} + H_2O.$$

Prüfung.

Nitrosophenol bilde ein fast weisses Krystallpulver oder in compaktem Zustande schwach bräunlich grüne Blätter, die sich bei 125° zersetzen ohne zu schmelzen. In Wasser ist es ziemlich löslich; die Lösung färbt sich beim Kochen braun. Alkohol, Aether und Aceton nehmen das Nitrosophenol mit grüner Farbe leicht auf.

Mit Alkalien und alkalischen Erden bildet es leichtlösliche Salze, aus deren rothbraunen Lösungen durch Säuren unverändertes p-Nitrosophenol als fast weisser, amorpher Niederschlag abgeschieden wird. Reines Nitrosophenol lässt sich unverändert aufbewahren, unreines wird schnell braun und dann schwarz.

Löse einen Tropfen verflüssigtes Phenol auf einem Uhrglase in 1 ccm englischer Schwefelsäure und gieb ein Körnchen Nitrosophenol hinzu. Die Lösung nimmt eine dunkel kirschrothe Färbung an, welche beim Uebersättigen mit Kali in Blau übergeht (Liebermann'sche Nitrosoreaction).

Paranitrophenylnitrosaminnatrium, $C_6H_6N_3O_4Na = 206{,}7$.

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\ N(Na)\text{-}NO\end{matrix} + H_2O$$ [1].

Synonymon: Nitrosaminroth der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

Litteratur: Schraube u. Schmidt, Berichte 1894, **27**, 518.

Ausgangsmaterial: p-Nitranilin (S. 418).

Darstellung.

69 g p-Nitroanilin werden mit 125 ccm concentrirter Salzsäure und 325 ccm Wasser in einer Reibschale verrieben. Hierzu giebt man durch einen Tropftrichter 250 ccm einer Lösung von 140 g Natriumnitrit in 1 l Wasser (doppelt normale Nitritlösung). Wenn das Paranitranilin rein ist, so muss eine fast völlig klare Lösung entstehen. Dieselbe wird filtrirt und in 2 l einer auf 50—60° erwärmten 18%igen Natronlauge (oder eine Mischung von $^1/_2$ l Natronlauge und 1 $^1/_2$ l gesättigter Kochsalzlösung) unter lebhaftem Umrühren rasch eingetragen. Unmittelbar nach dem Mischen beginnt in der entstandenen gelben Lösung eine Abscheidung goldgelber Blättchen, welche beim Erkalten zunimmt.

Das von der Mutterlauge befreite Paranitrophenylnitrosaminnatrium wird in 90%igen, auf 60° erwärmten Alkohol bis zur Sättigung eingetragen und die filtrirte Lösung zur Krystallisation gestellt.

Die sich ausscheidenden Krystalle werden auf einem Filter gesammelt und mit Alkohol gewaschen.

Ausbeute: 95—96% der Theorie.

Vorgang.

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\ N{=}NCl\end{matrix} + 2\,NaOH = C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\ NNaNO\end{matrix} + NaCl + H_2O.$$

Der grosse Ueberschuss von Natronlauge hat nur den Zweck, das Salz (welches in Wasser löslich ist, dagegen in Lauge nicht) auszusalzen. Daher kann man auch einen Theil der Lauge durch Kochsalz ersetzen.

---

[1] Vgl. aber Hantsch, Berichte 1894, **27**, 1702.

Prüfung.

Paranitrophenylnitrosaminnatrium bilde goldgelbe Blättchen, die 1 Molekül Krystallwasser enthalten. Beim Erwärmen auf 50—60° nehmen diese Krystalle eine blassgelbe Färbung an, welche auf den Verlust von Krystallwasser zurückzuführen ist. Beim Liegen an der Luft wird die ursprüngliche Farbe wieder hergestellt. Beim Erhitzen explodirt das Salz nicht. Mineralsäuren fällen die wässerige Lösung unter Abscheidung des sehr unbeständigen p-Nitrophenylnitrosamins, welches, mit der sauren Mutterlauge in Berührung, bald in p-Nitrodiazobenzol übergeht. Die Gegenwart von sehr wenig salpetriger Säure beschleunigt diese Umwandlung ausserordentlich.

Nitrosaminroth ist eine ein wenig Nitrit enthaltende Paste von p-Nitrophenylnitrosaminnatrium. Seine wässerige Lösung, mit β-Naphtolnatrium vermischt, scheidet beim Erwärmen, ja schon beim Stehen an der Luft Paranitranilinroth ab.

Phenylhydroxylamin, $C_6H_7NO = 108{,}6$.

$$C_6H_5\text{-}N{<}^{H}_{OH}.$$

Litteratur: Bamberger, Berichte 1894, **27**, 1347, 1547; Wohl, Berichte 1894, **27**, 1434.

Ausgangsmaterialien: Nitrobenzol, wasserfreies Chlorcalcium, Zinkstaub.

Darstellung.

60 g Nitrobenzol werden in 250 ccm 60%igen Alkohols heiss gelöst, 6 g wasserfreies Chlorcalcium zugegeben und unter Rückflusskühlung innerhalb einer Viertelstunde 75 g käuflicher Zinkstaub eingetragen. Man kocht nach der Zugabe der letzten Portion Zinkstaub noch 5 Minuten, kühlt dann ab und trennt durch Absaugen und Nachwaschen mit etwas stärkerem Alkohol vom Zinkschlamm. Aus dem Filtrat wird der Alkohol rasch abdestillirt, bis sich aus der zurückbleibenden Flüssigkeit eine starke Oelschicht absetzt und das überstehende Wasser nur noch Spuren von Alkohol enthält. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem festen Kuchen von Phenylhydroxylamin, der zunächst durch Absaugen und Nachwaschen mit etwas Wasser, dann nach dem Trocknen durch Waschen mit Ligroïn gereinigt wird. Zur vollständigen Reinigung krystallisirt man das Präparat aus Benzol um und wäscht es mit Ligroïn.

Vorgang.

$$C_6H_5NO_2 + 4H = C_6H_5\text{-}NH\text{-}OH + H_2O.$$

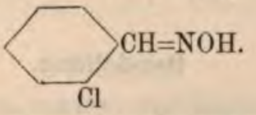
Die Reductionsverfahren, welche in saurer oder alkalischer Lösung arbeiten, sind bei der Darstellung des Phenylhydroxylamins ausgeschlossen, da es in saurer Lösung sehr schnell zu Anilin reducirt wird und in alkalischer Lösung ganz unbeständig ist.

Zur Beschleunigung der Reaction setzt man dem Zinkstaub eines der neutralen Salze wie Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorzink zu, welche sich mit dem entstehenden Zinkhydroxyd zu unlöslichen basischen Doppelsalzen vereinigen.

Prüfung.

Phenylhydroxylamin bilde seideglänzende, lange verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 81—82°, welche in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht, nur in Ligroïn sehr schwer löslich sind. Wasser nimmt es — namentlich beim Schütteln — schnell und reichlich auf und setzt es auf Zusatz von Kochsalz in seideglänzenden Nadeln wieder ab; beim Luftzutritt oder beim Erwärmen verändert sich die Lösung bald. Durch den Sauerstoff der Luft geht das Phenylhydroxylamin bei Gegenwart von Wasser in Azoxybenzol über, welches bei 35—36° schmilzt. Das reine Phenylhydroxylamin hält sich dagegen in sorgfältig getrockneten Gläsern wochenlang völlig weiss. Sein Staub reizt stark zum Niesen. Ammoniakalisches Silbernitrat und Fehling'sche Lösung werden schon in der Kälte reducirt.

Ortho-Chlorbenzaldoxim, $C_7H_6ClNO = 155{,}1$.



Litteratur: Erdmann u. Schwechten, Liebig's Ann. 1890, **260**, 56.

Ausgangsmaterialien: o-Chlorbenzaldehyd; Hydroxylaminchlorhydrat.

Darstellung des freien Oxims.

20 g o-Chlorbenzaldehyd werden mit einer Lösung von 12 g Hydroxylaminchlorhydrat in 400 ccm Wasser unter Zusatz von 125 ccm 10%iger Sodalösung im verschlossenen Kölbchen digerirt. Die Reaction verläuft schon vollständig in der Kälte unter geringem Steigen der Temperatur; der ölige Aldehyd ist nach einer halben Stunde gänzlich verschwunden, und ein Haufwerk feiner weisser Krystalle hat sich abgeschieden, die man aus Alkohol umkrystallisirt.

Darstellung des salzsauren o-Chlorbenzaldoxims.

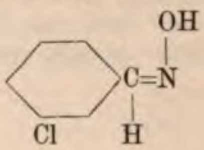
Man löse 10 g des Oxims in 100 ccm absolutem Aether und leite trockenes Salzsäuregas ein; es scheidet sich im Laufe einer

Stunde allmählich das Oxim als Hydrochlorat in grossen, fest an der Gefässwandung sitzenden Krystallen ab. Das schwere grobe Krystallpulver lässt sich leicht durch Decantiren mit wenig Aether auswaschen; in viel Aether ist es löslich. Das Salz reagirt stark sauer und liefert beim Zersetzen mit überschüssiger kalter Sodalösung das unveränderte Oxim, welches sich zuerst ölig abscheidet, aber sogleich krystallinisch erstarrt und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 75—76° schmilzt.

Prüfung.

o-Chlorbenzaldoxim bilde bei langsamer Krystallisation derbe, dicke, stark lichtbrechende Prismen, die bei 75—76° schmelzen. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Oxim gespalten (S. 138).

Metachlor-α-benzaldoxim, $C_7H_6ClNO = 155,1$.



Litteratur: H. Erdmann u. Schwechten, Liebig's Ann. 1890, **260**, 60.

Ausgangsmaterialien: m-Chlorbenzaldehyd (S. 139); salzsaures Hydroxylamin.

Darstellung.

20 g m-Chlorbenzaldehyd werden mit 12 g Hydroxylaminchlorhydrat, gelöst in 400 ccm Wasser unter Zusatz von 125 ccm 10%iger Sodalösung, in einer Kohlensäureatmosphäre einige Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Aldoxim in weissen Krystallen ab, welche aus 96%igem Alkohol umkrystallisirt werden.

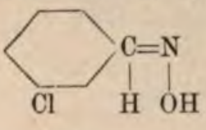
Vorgang.

$$C_6H_4.Cl.COH + NH_2.OH = C_6H_4.Cl.CH{=}NOH + H_2O.$$

Prüfung.

Metachlor-α-benzaldoxim bilde grosse, weisse, auf einer Seite lang zugespitzte Prismen, die bei 70—71° schmelzen. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet es sich glatt in m-Chlorbenzaldehyd und Hydroxylamin (vgl. bei o-Chlorbenzaldehyd S. 138).

Metachlor-β-benzaldoxim, $C_7H_6ClNO = 155,1$.



Litteratur: H. Erdmann u. Schwechten, Liebig's Ann. 1890, **260**, 60.

Ausgangsmaterial: Metachlor-α-benzaldoxim.

Requisiten: Ein Salzsäureentwickelungsapparat.

Darstellung des salzsauren Salzes.

Man löst 10 g Metachlor-α-benzaldoxim in 100 ccm Aether und leitet Salzsäuregas ein: anfangs passirt das Gas unverändert die ätherische Flüssigkeit, bald aber tritt Erwärmung ein, das Gas wird absorbirt, und es scheidet sich das Hydrochlorat in kleinen, schneeweissen Krystallen ab, welche vor feuchter Luft geschützt abfiltrirt, mit absolutem Aether ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden.

Darstellung des freien Oxims.

Man trägt 10 g des Hydrochlorats in eine Lösung von 5 g Soda in 50 ccm Wasser ein; das Salz verwandelt sich in ein farbloses Oel, welches beim Umschütteln rasch erstarrt. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man es in schönen, sehr langen, schlanken, stark glänzenden Prismen.

Vorgang.

Die Umwandlung des m-Chlor-a-benzaldoxims in das β-Oxim erfolgt durch Einwirkung von Chlorwasserstoff, eine der Umwandlung des α-Benzaldoxims in β-Benzaldoxim (vgl. Beckmann, Berichte **22**, 432) durchaus analoge Reaction.

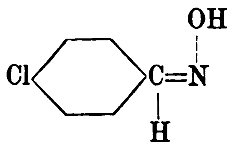
Prüfung.

m-Chlor-β-benzaldoxim bilde sehr lange, schlanke, stark glänzende Prismen, die bei raschem Erhitzen bei 115—116° schmelzen. Beim Schmelzen tritt eine Rückverwandlung in das isomere α-Oxim ein, daher schmilzt die wieder erstarrte Substanz beim nochmaligen Erhitzen schon bei 70—71°. Diese Umwandlung tritt so leicht ein, dass man bei der Schmelzpunktbestimmung das β-Metachlorbenzaldoxim nicht zu langsam erhitzen darf, da sonst schon unterhalb 115—116° eine allmähliche Verflüssigung eintritt.

Das salzsaure m-Chlor-β-benzaldoxim ist luftbeständig, reagirt stark sauer und schmilzt unter geringer Zersetzung zwischen 130 und 140°.

m-Chlor-β-benzaldoxim wird durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in m-Chlorbenzaldehyd und Hydroxylamin gespalten (vgl. bei o-Chlorbenzaldehyd S. 138).

Parachlor-α-benzaldoxim, $C_7H_6ClNO = 155{,}5$.



Litteratur: H. Erdmann u. Schwechten, Liebig's Ann. 1890, **260**, 63.

Ausgangsmaterialien: p-Chlorbenzaldehyd (S. 140); salzsaures Hydroxylamin.

Darstellung.

In einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen wird eine Lösung von 12 g salzsaurem Hydroxylamin in 400 ccm Wasser und 125 ccm 10%iger Sodalösung, zu welcher man 20 g p-Chlorbenzaldehyd gegeben hat, einige Stunden lang in einer Kohlensäureatmosphäre auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das p-Chlorbenzaldoxim in weissen Krystallen ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein sind.

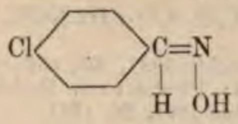
Vorgang.

$$C_6H_4Cl.COH + NH_2OH = C_6H_4Cl.CH{=}NOH + H_2O.$$

Prüfung.

p-Chlor-α-benzaldoxim bilde weisse, in Aether sehr leicht lösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 106—107°, die durch verdünnte Schwefelsäure (1:1) unter Abspaltung von Parachlorbenzaldehyd (Schmelzpunkt 47,5°) zerfallen.

Parachlor-β-benzaldoxim, $C_7H_6ClNO = 155,1$.



Litteratur: H. Erdmann u. Schwechten, Liebig's Ann. 1890, **260**, 64.

Ausgangsmaterial: Parachlor-α-benzaldoxim.

Requisiten: Ein Apparat zur Salzsäureentwickelung.

Darstellung des salzsauren Salzes.

Wird in eine ätherische Lösung von α-Parachlorbenzaldoxim Salzsäuregas eingeleitet, so sind die Erscheinungen den bei der isomeren Metaverbindung beobachteten (S. 389) völlig analog. Das Gas geht anfangs zum grössten Theil unverändert durch die Flüssigkeit; nach etwa 5 Minuten beginnen sich aber Krystalle von β-Hydrochlorat auszuscheiden, die sich rasch vermehren. In diesem Stadium der Reaction tritt so starke Absorption des Chlorwasserstoffs ein, dass die Flüssigkeit sich erwärmt und beim Abstellen des Gasstromes rasch in dem Zuleitungsrohr emporsteigt. Nach etwa einer halben Stunde ist die Reaction beendet und die ätherische Flüssigkeit wieder erkaltet. Man filtrirt, wäscht mit absolutem Aether nach und lässt im Exsiccator trocknen.

Darstellung des freien Oxims.

Mit kalter Sodalösung digerirt geht das Hydrochlorat leicht in das freie β-Oxim über, indem nur Salzsäure als Chlornatrium in Lösung geht. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt das β-Parachlorbenzaldoxim in sehr schönen breiten, flachen Prismen.

Prüfung.

Parachlor-β-benzaldoxim bilde aus Alkohol krystallisirt flache Prismen, die bei raschem Erhitzen bei 140° schmelzen und sich dabei in α-Benzaldoxim zurückverwandeln; die wiedererstarrte Substanz schmilzt bei 106°.

Das salzsaure Salz bildet hübsche glänzende Prismen, die unter Gelbfärbung zwischen 100 und 110° schmelzen und stark sauer reagiren. Das trockene Salz ist luftbeständig und verliert seine Salzsäure auch beim Aufbewahren im Exsiccator neben Aetzkali nicht.

β-Parachlorbenzaldoxim wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1:1) leicht in Hydroxylamin und p-Chlorbenzaldehyd gespalten. Letzterer erstarrt sofort und ist durch seinen Schmelzpunkt 47,5° leicht zu identificiren.

Nitrosoacetophenon, $C_8H_7O_2N = 148,7$.

C_6H_5-CO-CH=NOH.

Litteratur: Claisen, Berichte 1887, **20**, 656; Claisen u. Manasse, Berichte 1887, **20**, 2194; Pechmann, Berichte 1887, **20**, 2904, 2539; Soederbaum, Berichte 1891, **24**, 1381.

Ausgangsmaterialien: Amylnitrit, Acetophenon, Natriummetall.

Darstellung.

Man löst am Rückflusskühler in einem starkwandigen Literkolben 23 g metallisches Natrium in 500 ccm absolutem Alkohol, kühlt dann den Kolben gut in einer Kältemischung ab, giebt 120 g Amylnitrit zu und lässt aus einem mit lose schliessendem Kork aufgesetztem Tropftrichter 120 g Acetophenon (käufliches Hypnon) in dünnem Strahle einfliessen. Man verschliesst nun den Kolben luftdicht und lässt zwei Tage stehen, worauf man das reichlich ausgeschiedene rothbraune Natriumsalz absaugt und mit Aether auswäscht. Das an der Luft getrocknete Salz löst man in Eiswasser, giebt 40 ccm Eisessig zu, saugt den gelblich weissen Niederschlag ab und krystallisirt ihn, zur Entfernung von etwas beigemengter Benzoësäure, aus wenig heissem Chloroform oder Essigäther um.

Ausbeute an Natriumsalz: 120 g.

Ausbeute an freiem Nitrosoketon: 75 g.

Vorgang.

$$C_6H_5.CO.CH_3 + NO.OC_5H_{11} + NaOC_2H_5 =$$
$$C_6H_5.CO.CH{=}N.ONa + C_2H_5OH + C_5H_{11}OH.$$

Beim Zusammenmischen von Amylnitrit und Aethylalkohol entsteht bei 17° siedendes Aethylnitrit, so dass gutes Verschliessen des Kolbens angezeigt ist.

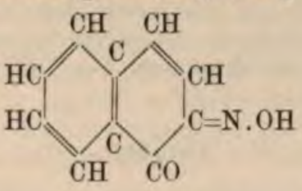
Prüfung.

Nitrosoacetophenon bildet farblose oder schwach gelb gefärbte prismatische Krystalle, die nicht ganz scharf zwischen 126 und 128° schmelzen und sich bei 155° unter Gelbfärbung und Gasentwickelung zersetzen.

Löst man das Nitrosoacetophenon in gewöhnlichem (thiophenhaltigem) Benzol und schüttelt mit concentrirter Schwefelsäure, so erhält man eine dunkelviolette und nachher blaue Färbung. Die Lösung des Nitrosoacetophenons in Schwefelsäure wird durch Zufügen von Phenol intensiv gelbroth gefärbt.

Das Natriumsalz ist in trockenem Zustande leicht zersetzlich. An einer Stelle mit einem heissen Gegenstande berührt, verpufft es durch die ganze Masse hindurch unter Verbreitung intensiven Blausäuregeruches; ebenso beim Auftropfen einer Spur Schwefelsäure, Salpetersäure oder Brom.

2-Nitroso-1-naphtol, $C_{10}H_7NO_2 = 172{,}6$.



Synonyma: β-Nitroso-α-naphtol; β-Naphtochinon-β-oxim; Gambin R von Holliday & Sons in Huddersfield.

Litteratur: Worms, Berichte 1882, **15**, 1816; Goldschmidt, Berichte 1884, **17**, 215; Ilinski, Berichte 1884, **17**, 2589; Ilinsky u. Henriques, Berichte 1885, **18**, 706; Harden, Liebig's Ann. 1889, **255**, 151.

Ausgangsmaterialien: α-Naphtol, Chlorzink, Natriumnitrit.

Darstellung.

100 g käufliches α-Naphtol und 100 g Chlorzink werden in 600 ccm Alkohol gelöst und die Lösung am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Zu der siedenden Lösung giebt man durch einen Tropftrichter eine wässerige Lösung von 50 g Natriumnitrit und erhält das Ganze noch 2—3 Stunden in lebhaftem Sieden.

Nun lässt man erkalten und überlässt das Reactionsprodukt längere Zeit sich selbst. Hierbei scheidet sich das rothe Zinksalz des β-Nitroso-α-naphtols aus. Dasselbe ist durch und durch mit feinen gelblichen Nadeln des freien α-Nitroso-α-naphtols durchsetzt. Man saugt ab, wäscht mit wenig kaltem Alkohol nach und suspendirt den Rückstand in Wasser. Durch Zusatz von Salzsäure scheidet man nun aus dem Zinksalz des β-Nitroso-α-naphtols die freie Nitrosoverbindung ab, saugt nochmals ab und wäscht den Rückstand ordentlich mit kaltem Wasser aus. Zur Trennung der beiden isomeren Nitrosoverbindungen behandelt man das Gemisch mit einer Lösung von 30 g Kalihydrat in 300 ccm Weingeist. Hierbei bleibt das Kaliumsalz der α-Nitrosoverbindung in Lösung. Nach einiger Zeit filtrirt man ab, wäscht das β-Nitrosonaphtolkalium sorgfältig mit kaltem Alkohol aus und löst es in heissem Wasser. In dem Filtrate fällt man das freie β-Nitroso-α-naphtol mit Salzsäure aus.

Ausbeute: 100 g α-Naphtol geben 50 g 2-Nitroso-1-naphtol. Die alkoholischen Filtrate dienen zur Gewinnung von 4-Nitroso-1-naphtol (S. 394).

Vorgang.

$$C_{10}H_7OH + HNO_2 = C_{10}H_6\Big\langle{}^{O}_{N(OH)} + H_2O.$$

Es entstehen bei diesem Process zwei isomere Nitrosonaphtole, das β-Nitroso-α-naphtol und das α-Nitroso-α-naphtol.

Das erstere scheidet sich als rothes Zinksalz aus, während das

letztere, weil das Zinksalz durch kochenden Alkohol zerlegt wird, sofort als freies α-Nitroso-α-naphtol auskrystallisirt. Die angegebene Trennung gründet sich auf das verschiedene Verhalten der isomeren Kaliumsalze. Das Kaliumsalz des α-Nitroso-α-naphtols ist in Alkohol löslich, während das Kaliumsalz des β-Nitroso-α-naphtols in Alkohol unlöslich ist.

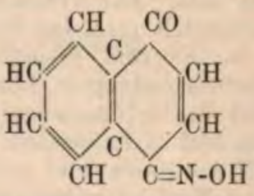
Prüfung.

β-Nitroso-α-naphtol bilde gelbe oder gelbgrüne Nadeln, welche bei 147—148° schmelzen und sich zersetzen. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heissem, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwerer in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether und Ligroïn.

Als Orthochinonoxim giebt das 2-Nitroso-1-naphtol mit dreiwerthigen Schwermetallen (aber nicht mit der Thonerde) unlösliche, intensiv gefärbte Salze, welche Affinität zur Textilfaser zeigen; das Natronsalz kommt daher unter dem Namen Gambin R als Beizenfarbstoff in den Handel.

Löse 0,1 g 2-Nitroso-1-naphtol in 10 ccm heisser 50%iger Essigsäure und gieb zu dieser Lösung einige Tropfen Kobaltnitratlösung. Sofort bildet sich ein sehr voluminöser rother Niederschlag, welcher beim Aufkochen intensiv purpurroth wird. Alles Kobalt geht in dreiwerthiger Form in diesen unlöslichen Niederschlag ein. Der Ueberschuss an Nitrosoverbindung dient dazu, das zweiwerthige Kobalt durch Oxydation in dreiwerthiges Kobalt überzuführen.

4-Nitroso-1-naphtol, $C_{10}H_7NO_2 = 172{,}6$.



Synonyma: α-Nitroso-α-naphtol, α-Naphtochinonoxim.

Litteratur: Fuchs, Berichte 1875, **8**, 626; Worms, Berichte 1882, **15**, 1816; Goldschmidt u. Schmidt, Berichte 1884, **17**, 2064; Ilinski, Berichte 1884, **17**, 2590; Ilinski u. Henriques, Berichte 1885, **18**, 706.

Ausgangsmaterialien: Laugen von der Darstellung des 2-Nitroso-1-naphtols.

Das bei der Darstellung von 2-Nitroso-1-naphtol in annähernd gleicher Menge gebildete 4-Nitroso-1-naphtol ist schwerer rein zu erhalten als das stärker saure Isomere. Es findet sich zum Theil in der alkoholischen, zum Theil in der alkalisch alkoholischen Mutterlauge des 2-Nitroso-1-naphtols.

Darstellung.

Das alkoholische Filtrat, welches man beim Isoliren des mit freien 4-Nitroso-1-naphtol durchsetzten Zinksalzes des 2-Nitroso-1-naphtols (S. 393) erhält, wird mit dem 3—4fachen Volumen Wasser versetzt. Hierbei fällt sogleich α-Nitroso-α-naphtol aus, während das unveränderte, in Lösung gegangene α-Naphtol erst allmählich auskrystallisirt. Durch schnelles Absaugen und Auswaschen mit Wasser werden beide getrennt.

Das bei der Behandlung mit alkoholischem Kali gewonnene Filtrat, welches aus einer Lösung des Kaliumsalzes des α-Nitroso-α-naphtols besteht, wird mit dem 4—5fachen Volumen Wasser versetzt und hieraus durch Zusatz von Salzsäure das α-Nitroso-α-naphtol ausgefällt. Nachdem man letzteres mit kaltem Wasser ausgewaschen hat, wird es mit der zuerst gewonnenen Portion vereinigt und getrocknet.

Von etwas färbenden Verunreinigungen und von etwaigen Spuren von Naphtol kann man es durch Waschen mit Benzol befreien.

Ausbeute: Aus 100 g α-Naphtol 40 g α-Nitroso-α-naphtol.

Vorgang.

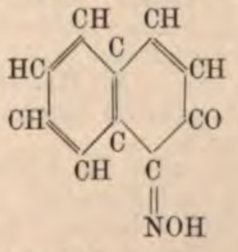
Siehe β-Nitroso-α-naphtol (S. 393).

Das Kaliumsalz des α-Nitroso-α-naphtols ist in Alkohol löslich.

Prüfung.

α-Nitroso-α-naphtol bilde schöne, rauchgelbe, bronzeglänzende Schuppen, welche in vollkommen reinem Zustande bei 190° schmelzen. Aus alkoholisch-ätherischer Lösung krystallisirt es in feinen federartigen Büscheln. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, schwer in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in heissem Benzol.

1-Nitroso-2-naphtol, $C_{10}H_7NO_2 = 172,6$.



Synonyma: α-Isonitroso-β-naphtol, Gambin Y.

Litteratur: Fuchs, Berichte 1875, **8**, 1026; Groves u. Stenhouse, Liebig's Ann. 1877, **189**, 146; Groves, Journ. of chem. Soc. 1884, **45**, 295;

Ilinski u. Henriques, Berichte 1885, **18**, 705; Ilinski u. Knorre, Berichte 1885, **18**, 701, 2728.

Ausgangsmaterialien: β-Naphtol (käufliches), Chlorzink, Natriumnitrit.

Darstellung.

100 g käufliches β-Naphtol werden mit 75 g Chlorzink in 600 ccm Alkohol gelöst. Zu der am Rückflusskühler siedenden Lösung lässt man 100 ccm einer concentrirten Natriumnitritlösung (500 g Natriumnitrit in 1 l Wasser) durch einen Tropftrichter im dünnen Strahle einfliessen. Die Flüssigkeit färbt sich bald roth, und nach kurzem Kochen scheidet sich das rothbraune Zinksalz des Nitrosonaphtols aus. Man lässt über Nacht stehen, filtrirt dann das ausgeschiedene Salz ab und wäscht mit wenig Alkohol nach. Das Zinksalz wird mit 1 l Wasser angerührt und mit einer Lösung von 90 g Natronhydrat in 200 ccm Wasser kurze Zeit digerirt, bis sich alles in das grüne krystallinische Natriumsalz verwandelt hat, während das Zink in Lösung gegangen ist. Nach dem Erkalten wird das Natriumsalz abfiltrirt, mit wenig Wasser gewaschen und mit nicht zu verdünnter Salzsäure in der Kälte zersetzt. Man erhält so nach dem Filtriren und Waschen fast chemisch reines Nitrosonaphtol, das für die meisten Zwecke einer weiteren Reinigung nicht mehr bedarf. Um ein vollständig reines Produkt darzustellen, löst man das Nitrosonaphtol in Sodalösung und fällt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure.

Die Ausbeute beträgt 110—115% des angewandten Naphtols.

Vorgang.

$$C_{10}H_7(OH) + HNO_2 = C_{10}H_6(OH)(NO) + H_2O.$$

Prüfung.

1-Nitroso-2-naphtol krystallisire aus Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Ligroïn in wasserfreien dünnen Blättchen oder in kurzen, dicken, orangebraunen Prismen, welche bei 109,5° schmelzen. 1-Nitroso-2-naphtol ist wenig löslich in kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem, schwer löslich in Ligroïn, sehr leicht in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Ein Theil 1-Nitroso-2-naphtol ist löslich in 42 Theilen Alkohol bei 13°, sehr leicht in heissem Alkohol. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sich das reine Nitrosonaphtol, während unreine Präparate beim Kochen mit Wasser leicht verharzen.

Als Orthochinonoxim giebt das 1-Nitroso-2-naphtol mit dreiwerthigen Schwermetallen (mit Ausnahme der Thonerde) unlösliche, intensiv gefärbte Salze (vgl. 2-Nitroso-1-naphtol). Das Natronsalz kommt daher unter dem Namen Gambin Y [1] als Farbstoff in den

[1] Gambin Y (= Gambin Yellow) im Gegensatz zu Gambin R wegen der gelbstichigen Farbe seines Eisenlacks.

Handel. Da das 1-Nitroso-2-naphtol am leichtesten rein zu erhalten ist, so ist es ein wichtiges Scheidungsmittel in der anorganischen Analyse geworden, namentlich zur Erkennung des Kobalts, zur quantitativen Scheidung des Kobalts und Nickels, sowie zur Scheidung des Eisens vom Aluminium und Mangan.

Ueber die Darstellung des Kobaltlacks vergleiche auch 2-Nitroso-1-naphtol (S. 394). Der in essigsaurer Lösung erhaltene Eisenoxydlack ist fast schwarz. Mit neutralen Eisenoxydulsalzlösungen giebt das 1-Nitroso-2-naphtol selbst in sehr verdünnten wässerigen Lösungen in der Kälte eine grüne Eärbung.

Isonitrosocampher, $C_{10}H_{15}NO_2 = 180{,}6$.

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C{=}NOH \\ | \\ CO \end{array}\right.$$

Litteratur: Claisen u. Manasse, Berichte 1889, **22**, 530; Liebig's Ann. 1893, **274**, 73; Angeli, Berichte 1893, **26**, 58; Manasse, Berichte 1893, **26**, 242.

Ausgangsmaterialien: Campher; Natriummetall; Amylnitrit; trockener Aether (S. 120).

Requisiten: Eis.

Darstellung.

Je 102 g Campher (auch grössere Mengen können bei sorgfältiger Kühlung auf einmal verarbeitet werden) werden in einem geräumigen Rundkolben in 500 ccm trockenen Aethers gelöst und 15,2 g drahtförmiges Natrium zugegeben. Zu dem gut mit Eiswasser gekühlten Kolbeninhalt fügt man nun zunächst eine kleine Quantität des Amylnitrits, dessen anzuwendende Gesammtmenge 78 g beträgt. Sofort färbt sich die Lösung gelb, ein leichtes Aufschäumen findet statt, und wenn so die Reaction eingeleitet ist, kann die weitere Menge des Amylnitrits in grösseren Portionen zugesetzt werden; nur muss andauernd sorgfältig gekühlt und nach jedesmaligem Zufügen des Nitrits tüchtig umgeschüttelt werden. Nach 15—20 Minuten ist die Reaction beendigt; die Mischung, in welcher sich ein Theil des entstandenen Natriumnitrosocamphers fest abgeschieden hat, wird noch einige Stunden der Ruhe überlassen und dann mit Eiswasser versetzt, worin sich das Natriumsalz mit rothgelber Farbe auflöst. Nachdem man die getrennte wässerige Lösung zur Entfernung von Campher und Borneol noch einige Mal mit Aether ausgeschüttelt und schliesslich den gelösten Aether durch einen Luftstrom verjagt hat, versetzt man sie so lange mit verdünnter Essigsäure, als dadurch noch eine Fällung bewirkt wird. Der krystallinische, gewöhnlich etwas ins Gelbliche gefärbte Niederschlag, dessen Gewicht

ca. 40 g beträgt, wird abgesaugt und durch Umkrystallisiren gereinigt, bis er den Schmelzpunkt 152—154° zeigt. Am besten löst man in der Siedehitze in Ligroïn (Siedepunkt 70—100°), zweckmässig unter Zusatz von etwas Benzol, oder in verdünntem Methylalkohol. In der Regel bedarf es häufigen Umkrystallisirens, um den anfänglich bei ca. 120—130° liegenden Schmelzpunkt auf die angegebene Höhe zu bringen; durch Zusatz von einigen Tropfen rauchender Salzsäure zu dem Methylalkohol gelingt die Reinigung schneller; auch durch Auskochen mit Eisessig während einiger Minuten und nachherigen Zusatz von Wasser gelangt man bald zu dem gewünschten Ziele.

Vorgang.

Wahrscheinlich bildet sich neben dem Isonitrosocampher noch eine niedriger schmelzende stereoisomere Modification, die im Anfang den Schmelzpunkt des Reactionsproduktes stark herabdrückt und so die völlige Reinigung des Präparates erschwert.

Prüfung.

Isonitrosocampher krystallisirt aus heiss bereiteten Lösungen (Methylalkohol oder Gemisch von Benzol und Ligroïn) in federartigen, den Chlorammoniumkrystallen ähnlichen Gebilden, aus langsam verdunstender Benzollösung in schönen, glänzenden, compacten Krystallen. In völlig reinem Zustande schmilzt er bei 153—154°.

Er ist leicht löslich in Aethyl- und Methylalkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig, wenig löslich in kaltem, etwas reichlicher in heissem Ligroïn. Von siedendem Wasser wird er in ziemlicher Menge gelöst, wobei er zunächst zu öligen Tropfen schmilzt. Die wässerige Lösung röthet blaues Lackmuspapier schwach. Isonitrosocampher ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Seine alkoholische Lösung giebt mit Kupferacetat eine smaragdgrüne Färbung, die auf Zusatz von etwas Ammoniak noch dunkler, fast schwarzgrün wird.

Von verdünnten wässerigen Alkalien wie auch von Ammoniak wird der Isonitrosocampher leicht mit hellgelber bis goldgelber Farbe gelöst. Die ammoniakalische Lösung giebt beim längeren Stehen an der Luft Ammoniak ab und lässt Isonitrosocampher in federartigen Aggregaten auskrystallisiren. Die alkalischen Lösungen werden durch überschüssige Kohlensäure gefällt.

Löse 3,6 g Isonitrosocampher in 20 ccm 50%iger Essigsäure, gieb einige Tropfen Alkohol und dann 2,2 g Phenylhydrazin hinzu. Bei mehrtägigem Stehen scheidet sich ein Oel ab, welches allmählich erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Phenylhydrazon des Isonitrosocamphers in feinen, gelben Nädelchen vom Schmelzpunkte 130°, die sich beim Aufbewahren röthlich färben.

Löse 5 g Isonitrosocampher in 25 ccm concentrirter Schwefelsäure und erwärme 5 Minuten lang auf dem siedenden Wasserbade. Zu der braungefärbten Lösung gieb 100 ccm Wasser: es scheiden

sich weisse Nadeln von Camphersäureimid $C_8H_{14}<{CO \atop CO}>NH$ ab, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein sind und den Schmelzpunkt 243° zeigen.

Oxim der δ-Benzallävulinsäure, $C_{12}H_{13}O_3N = 218,5$.

C_6H_5-CH=CH-C(NOH)-CH_2-CH_2-COOH.

Litteratur: F. Henke, Inaug.-Dissertation, Halle a. S. 1891, S. 11.

Ausgangsmaterialien: δ-Benzallävulinsäure (S. 259); salzsaures Hydroxylamin.

Darstellung.

Man löst 30 g δ-Benzallävulinsäure durch Erhitzen mit 9 g trockenem Natriumcarbonat und 60 ccm Wasser auf dem Wasserbade. In diese klare, heisse Lösung wird unter Umschütteln eine Lösung von 12,6 g salzsaurem Hydroxylamin in 30 ccm Wasser in dünnem Strahle eingetragen. Dabei scheidet sich ein dichter, krystallinischer, weisser Niederschlag in der Flüssigkeit ab; derselbe geht aber beim Erhitzen auf offener Flamme wieder in Lösung. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade scheidet sich dann allmählich das Oxim ab; in 1½ Stunden ist die Reaction beendet. Nach dem Erkalten wird die Krystallmasse abgesaugt und einmal aus 96%igem Alkohol umkrystallisirt.

Vorgang.

$$C_6H_5\text{-CH=CH-CO-}CH_2\text{-}CH_2\text{-COOH} + NH_2OH = C_6H_5\text{-CH=CH-C(NOH)-}CH_2\text{-}CH_2\text{-COOH} + H_2O.$$

Prüfung.

δ-Benzallävulinsäureoxim bilde gelblich gefärbte Prismen, die bei 148—149° unter Zersetzung schmelzen. Das rohe, nicht umkrystallisirte Oxim schmilzt unter Zersetzung bei 142°. Das Oxim reagirt sauer und löst sich leicht in Natriumcarbonat auf; es ist auch leicht löslich in Aethyl- und Methylalkohol, aber fast unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

K. Gruppe der Basen.

I. Ammoniumbasen.

Tetramethylammoniumhydroxyd, $C_4H_{13}NO = 90,85$.

$N(CH_3)_4.OH$.

Litteratur: Hofmann, Liebig's Ann. 1851, **78**, 271; 1851, **79**, 16; Berichte 1881, **14**, 494; Duvillier u. Buisine, Ann. chim. phys. 1881, [5] **23**, 331; E. Schmidt, Liebig's Ann. 1890, **267**, 265.

Ausgangsmaterialien: Trimethylaminhydrochlorid, Natronlauge, Bromkalium, Methylalkohol.

Darstellung.

Ein etwa 2 l fassender Kolben *A* wird mit 250 g rohem Trimethylaminhydrochlorid beschickt und allmählich durch einen Tropftrichter 500 ccm 20%ige Natronlauge (spec. Gew. 1,225) zugegeben. Ist alle Natronlauge eingelaufen, so erhitzt man den Kolben um die letzten Reste von Trimethylamin auszutreiben zunächst sehr gelinde, dann stärker auf einem Volhard'schen Gasofen und leitet zu gleicher Zeit einen Wasserstoffstrom durch den Tropftrichter in den Kolben.

Das hierdurch entwickelte Rohtrimethylamin passirt zunächst einen aufsteigenden Kühler K (s. Fig. 40), hierauf einen Aetzkalkthurm *B* und gelangt dann in den eigentlichen Absorptionsapparat. Letzterer setzt sich aus zwei leeren Drechsel'schen Waschflaschen *C* und *C'* (zur Verhütung des Zurücksteigens) und den beiden, je 190 ccm absoluten Alkohols enthaltenden Absorptionsflaschen *D* und E zusammen; letztere sind nur bis zur Hälfte gefüllt und werden durch Einstellen in Eiswasser kalt gehalten. Die am Schluss des Apparates befindliche Flasche *F* enthält etwas verdünnte Salzsäure und dient zur Absorption geringer Mengen von Trimethylamin,

welche in D und E nicht zur Aufnahme gelangten. Die Ueberführung des auf diese Weise gewonnenen Rohtrimethylamins in Tetramethylammoniumbromid wird mit Hülfe des durch Fig. 41

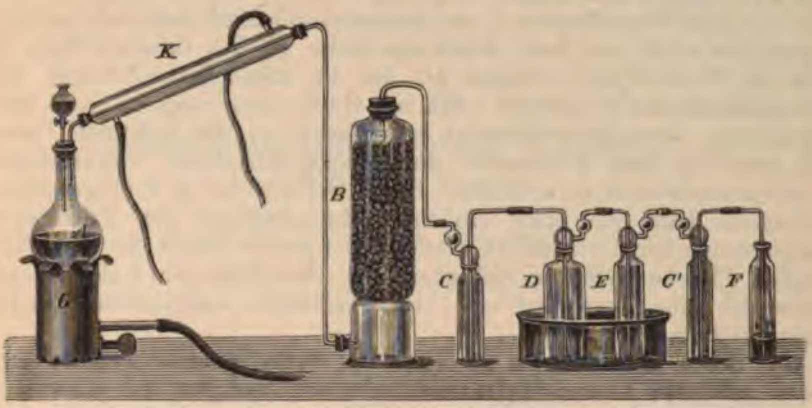


Fig. 40. Tetramethylammoniumhydroxyd.
I. Darstellung der alkoholischen Trimethylaminlösung.

illustrirten Apparates bewerkstelligt. Der Kolben A wird mit 400 g Bromkalium beschickt und dann eine Mischung von 436 ccm englischer Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,835 und 300 ccm Methyl-

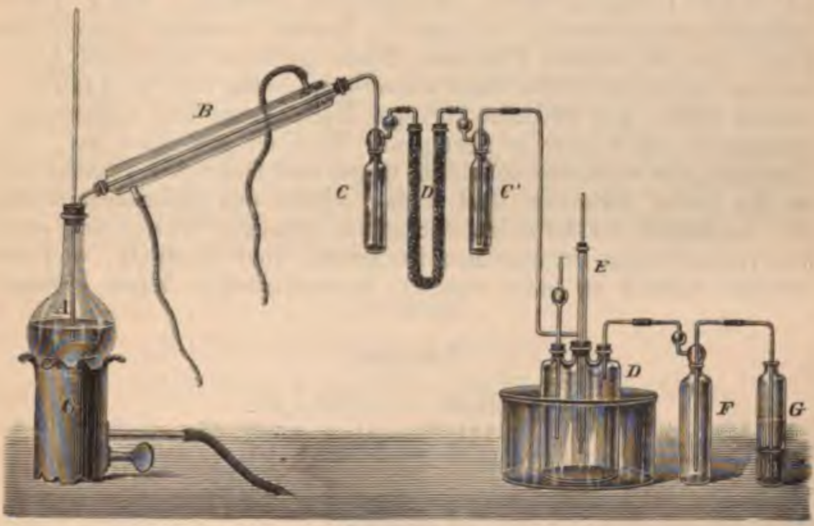


Fig. 41. Tetramethylammoniumhydroxyd.
II. Methylirung des alkoholischen Trimethylamins.

alkohol, die man nach dem Erkalten noch mit 300 ccm Eiswasser versetzt hat, zugegeben. Man verschliesst den Kolben mit einem

dreifach durchbohrten Kork, der ein Steigrohr und ein Thermometer und einen mit Rückflusskühler verbundenen Vorstoss enthält, und erhitzt auf den kleinen Flammen eines Gasofens (s. Brommethyl S. 27). Durch den Kühler *B* gelangt das entwickelte Methylbromid in die leere Waschflasche *C*, wo mitgerissener Methylalkohol zurückgehalten wird, und dann durch das weite, seitlich tubulirte Rohr *E* in die Woulff'sche Flasche *D*, die die alkoholische Lösung des Rohtrimethylamins enthält. Ein mit Hülfe eines Stopfens in E eingesetzter, beweglicher Glasstab ermöglicht es, die Oeffnung dieses Rohres vor dem Verstopfen durch ausgeschiedenes Tetramethylammoniumbromid zu schützen. Durch Oeffnen des in *E* eingesetzten Stopfens kann ein etwa drohendes Zurücksteigen der Trimethylaminlösung leicht verhindert werden. Der zweite Tubus der Woulff-schen Flasche trägt ein Sicherheitsrohr, der dritte ein Knierohr, an das sich eine leere und eine etwas Salzsäure enthaltende Flasche anschliessen.

Schon nach kurzem Einleiten des Methylbromids scheidet sich das gebildete Tetramethylammoniumbromid aus der mit Eiswasser abgekühlten Trimethylaminlösung als weisser, krystallinischer Niederschlag aus, dessen Masse zunimmt, so lange die Lösung noch alkalische Reaction zeigt. Ist letztere verschwunden, so wird die ausgeschiedene Krystallmasse abgesaugt, mit absolutem Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Die alkoholische Mutterlauge lässt beim Stehen in der Kälte noch geringe Mengen von reinem Tetramethylammoniumbromid ausfallen, beim Eindampfen erhält man jedoch ein durch Bromammonium verunreinigtes Produkt. 100 g Tetramethylammoniumbromid löst man in Wasser, erwärmt gelinde und giebt dann in kleinen Portionen frisch gefälltes Silberoxyd hinzu, welches man durch Fällen einer wässerigen Lösung von 120 g salpetersaurem Silber mit 200 ccm 20%iger Natronlauge und mehrmaliges Decantiren mit Wasser in genügender Reinheit gewonnen hat. Die Zersetzung ist vollendet, sobald die Gegenwart freien Silberoxydes sich an der Farbe erkennen lässt. Man filtrirt den Silberniederschlag ab, verdampft die farblose Lösung bei mässiger Wärme und stellt den verbleibenden syrupartigen Rückstand über Aetzkalk, wodurch derselbe alsbald zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrt.

Vorgang.

$$N(CH_3)_3 + CH_3Br = N(CH_3)_4Br.$$

$$N(CH_3)_4Br + AgOH = N(CH_3)_4 . OH + AgBr.$$

Prüfung.

Tetramethylammoniumhydroxyd bildet eine farblose, fein krystallinische Masse, die aus der Luft mit Begierde Wasser und Kohlensäure anzieht, stark alkalisch reagirt, sich zwischen den Fingern schlüpfrig anfühlt und sehr bitter schmeckt. Es bildet mit Säuren

gut krystallisirende, leicht lösliche Salze; besonders schön krystallisirt das Nitrat in langen, glänzenden Nadeln. Bei der Destillation zerfällt die Ammoniumbase in Holzgeist und Trimethylamin.

Tetraäthylammoniumhydroxyd, $C_8H_{21}NO = 146,7$.

$N(C_2H_5)_4 . OH$.

Litteratur: Hofmann, Liebig's Ann. 1851, 78, 257.

Ausgangsmaterialien: Triäthylamin (S. 416), Bromäthyl, Silberoxyd (frisch gefällt).

Darstellung.

Man fügt zu 110 g wasserfreiem Bromäthyl 100 g über Aetzkali getrocknetes Triäthylamin und lässt im lose verschlossenen Kolben zwei Tage lang stehen. Die Mischung ist nach dieser Zeit zu einer weissen Krystallmasse erstarrt, die man absaugt und zur vollkommenen Reinigung aus wenig Wasser umkrystallisirt. Man erhält dann das Tetraäthylammoniumbromid in grossen, wasserfreien, scharfbegrenzten Krystallen. Man löst 100 g des Salzes in Wasser, erwärmt gelinde und giebt dann in kleinen Portionen frisch gefälltes Silberoxyd hinzu, welches man durch Fällen von 85 g salpetersaurem Silber mit 150 ccm 20%iger Natronlauge und mehrmaliges Decantiren mit Wasser in genügender Reinheit gewonnen hat. Die Zersetzung ist vollendet, sobald die Gegenwart freien Silberoxydes sich an der Farbe erkennen lässt. Man filtrirt den Silberniederschlag ab, verdampft die farblose Lösung bei mässiger Wärme und stellt den hinterbleibenden syrupartigen Rückstand ins Vacuum über gebrannten Marmor, wodurch derselbe alsbald zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrt.

Vorgang.

$$N(C_2H_5)_3 + C_2H_5Br = N(C_2H_5)_4Br.$$
$$N(C_2H_5)_4 . Br + AgOH = N(C_2H_5)_4 . OH + AgBr.$$

Prüfung.

Tetraäthylammoniumhydroxyd bildet eine farblose, in feinen, langen Nadeln krystallisirende Masse, die aus der Luft mit Begierde Wasser und Kohlensäure anzieht und auch bei längerem Verweilen im luftleeren Raume sich in eine halbfeste Masse verwandelt. Es reagirt stark alkalisch, fühlt sich zwischen den Fingern schlüpfrig an und schmeckt brennend bitter. Mit Säuren bildet es gut krystallisirende, sehr leicht lösliche Salze; sein Doppelsalz mit Platinchlorid

ist in viel Wasser löslich, aber kaum in Alkohol und gar nicht in Aether; es krystallisirt aus Wasser in schönen Octaëdern.

Die Base verhält sich gegen die Lösungeu von Schwermetallen nicht wie Ammoniak, sondern wie Aetzkali, giebt also z. B. mit Kupfervitriol einen blauen Niederschlag von Kupferhydroxyd, der beim Erhitzen in schwarzes Kupferoxyd übergeht. Anders gestaltet sich diese Reaction bei Gegenwart organischer Substanzen.

Eine mit Rohr- oder Traubenzucker versetzte Kupferlösung giebt mit Tetraäthylammoniumhydroxyd einen lichtblauen Niederschlag von Kupferoxydhydrat, der sich im Ueberschuss der Base zu einer tiefblauen Flüssigkeit löst, die einen leichten Stich ins Grüne hat. Beim Sieden wird aus der Rohrzucker enthaltenden Lösung ein grüner Niederschlag gefällt, der sich langsam und immer nur sehr unvollkommen in Kupferoxydul verwandelt. Enthielt die Lösung Traubenzucker, so geht die Reduction beim Erwärmen augenblicklich von Statten (Hofmann).

II. Monamine.

Methylamin, $CH_5N = 31{,}0$.

$CH_3.NH_2$.

Litteratur: Geisse, Liebig's Ann. 1859, **109**, 282; Juncadella, Liebig's Ann. 1859, **110**, 255; Lea, Jahresber. **1862**, 327; Wallach, Liebig's Ann. 1877, **184**, 51; Duvillier u. Buisine, Ann. chim. phys. 1881, [5] **23**, 317; Hofmann, Berichte 1882, **15**, 765; 1885, **18**, 2741; A. Müller, Bulletin 1884, **42**, 202; Hinsberg, Berichte 1890, **23**, 2962; E. Schmidt, Liebig's Ann. 1892, **267**, 257; Quantin, Bulletin 1893, [3] **9**, 64; van Romburgh, Receuil **3**, 16.

Ausgangsmaterialien: Chlorpikrin, Eisenfeilspäne.

Darstellung.

250 g Chlorpikrin werden in einem Kolben von 6 l Inhalt mit 500 g fettfreien Eisenfeilspänen und 1½ l Wasser gemengt und etwa 30 ccm Eisessig zugegeben. Durch den Eisessigzusatz wird die Reaction eingeleitet, die sehr stürmisch verläuft. Man verbindet daher den Kolben mit einem sehr weiten und langen Rückflusskühler und legt ihn auf einem Strohkranz in einen grösseren eisernen Topf, um durch Aufgiessen von kaltem Wasser die Erhitzung des Kolbens mässigen zu können. Wenn die spontane Einwirkung nachlässt, erhitzt man noch einige Stunden auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Chlorpikrin verschwunden ist. Dann wird die Masse in einem Porcellantopf oder einer sehr geräumigen Blechflasche mit überschüssiger Kalkmilch versetzt und nach Zugabe von etwas Solaröl oder Paraffinum liquidum mit Wasserdampf destillirt. Das übergehende Methylamin fängt man in Salzsäure auf und bringt das Hydrochlorat durch Eindampfen zur Trockne. Das rohe Salz löst man zur Reinigung in heissem Alkohol, wobei etwas Salmiak zurückbleibt, und zersetzt das beim Verdampfen des Alkohols hinterbleibende Salz in einem Kölbchen durch Auftropfen von concentrirter Kalilauge (1 : 1). Das entweichende Gas wird in einem mit gebranntem Marmor gefüllten Rohr entwässert und in einer sorgfältig bereiteten Kältemischung aus Eis und Kochsalz condensirt.

Handelt es sich nur um die Gewinnung absolut reinen Hydrochlorats, so kann man das Gas direkt in Salzsäure leiten, die Lösung zur Trockne dampfen und das Salz aus Alkohol umkrystallisiren.

Vorgang.

$$CCl_3NO_2 + 4Fe + 7H_2O = CH_3NH_2 + FeCl_3 + 3Fe(OH)_3.$$

Der Zusatz von Oel bei der Destillation verhindert das Schäumen der Masse.

Prüfung.

Stark ammoniakalisch riechendes Gas, brennt mit gelber Flamme. Siedepunkt: -6^0 bis $-5,5^0$; spec. Gew. = 0,699 bei $-10,8^0$. Das salzsaure Salz des Methylamins bildet grosse, zerfliessliche Blätter. Zur Prüfung des Salzes dient seine Löslichkeit in absolutem Alkohol, welche es von dem Salmiak, und seine Unlöslichkeit in Chloroform, welche es von den Polymethylaminhydrochloraten unterscheidet.

Das schwefelsaure Salz sei unlöslich in absolutem Alkohol. 1 g löse sich ohne Rückstand in 5 ccm absolutem Alkohol. 10 ccm Chloroform, mit 1 g Methylaminchlorhydrat zum Sieden erhitzt, dürfen nach dem Abfiltriren und Verdunsten keinen wägbaren Rückstand (Dimethylaminchlorhydrat, Trimethylaminchlorhydrat) hinterlassen.

Erweist sich das Methylamin als ammoniakhaltig, so kann die Trennung beider Basen so geschehen, dass man ihre Lösung mit frisch gefälltem und durch Decantiren gereinigtem Magnesiumphosphat in gelinder Wärme digerirt und dann das Methylamin von dem gebildeten Ammoniummagnesiumphosphat abdestillirt (Quantin).

Reines Methylamin, in wässeriger Lösung mit Benzolsulfosäurechlorid und Kalilauge geschüttelt, giebt eine völlig klare Lösung, aus der sich beim Versetzen mit Salzsäure Benzolsulfosäuremethylamid $C_6H_5.SO_2.NH.CH_3$ ölig abscheidet (Hinsberg, van Romburgh).

Man schüttle eine Lösung der Base in überschüssiger Salzsäure mit einer wässerigen Jod-Jodkaliumlösung: es darf kein Niederschlag entstehen (Perjodide des Di- und Trimethylamins; Schmidt).

Dimethylamin, $C_2H_7N = 44,95$.

$NH(CH_3)_2$.

Litteratur: Hofmann, Jahresber. **1862**, 329; Baeyer u. Caro, Berichte 1874, **7**, 964; Hofmann, Berichte 1889, **22**, 701; Hinsberg, Berichte 1890, **23**, 2962; Romburgh, Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 1884, **3**, 8.

Ausgangsmaterialien: Salzsaures Nitrosodimethylanilin (roh), Aetznatron.

Darstellung.

165 g rohes salzsaures Nitrosodimethylanilin (S. 429) werden in einer kupfernen, mit 2 Tuben und Feuerungsmantel versehenen Flasche von 12 l Inhalt mit einer heissen Lösung von 200 g Aetznatron in 8 l Wasser übergossen und auf grosser Flamme abdestillirt. Das Destillat geht durch eine kleine metallene Kühlschlange und wird dann in zwei durch ein weites, beiderseitig eintauchendes Verbindungsrohr zusammenhängenden, mit 125 ccm rauchender Salzsäure beschickten Woulff'schen Flaschen aufgefangen. In 2—3 Stunden ist das Dimethylamin vollständig übergegangen, und man kann den Kessel entleeren[1] und neu beschicken. Die vereinigten Destillate werden zur Trockne gedampft, wobei salzsaures Dimethylamin, mit etwas salzsaurem Nitrosodimethylanilin verunreinigt, hinterbleibt. Zur völligen Reinigung wird das Salz aus einer Retorte mit angeschmolzenem Rückflussrohr nochmals mit Natronlauge destillirt und die freie Base in Salzsäure aufgefangen. Beim Eindampfen der salzsauren Lösung krystallisirt das Dimethylaminchlorhydrat in blendend weissen grossen Blättern, die mit Alkohol und Aether gewaschen werden. Aus der concentrirten Mutterlauge lassen sich durch Alkoholzusatz weitere Mengen reinen Chlorhydrats abscheiden.

Ausbeute: Etwa 130 g reinen Salzes aus ½ kg rohem salzsaurem Nitrosodimethylanilin.

Vorgang.

$$\underset{\text{Nitrosodimethylanilin}}{NO.C_6H_4.N\begin{matrix}\diagup CH_3\\ -CH_3\end{matrix}} + H_2O = \underset{\text{Nitrosophenol}}{NO.C_6H_4.OH} + \underset{\text{Dimethylamin}}{N\begin{matrix}\diagup CH_3\\ -CH_3\\ \diagdown H\end{matrix}}.$$

Prüfung.

Dimethylamin bildet eine stark riechende, brennbare Flüssigkeit, die zwischen 8 und 9° siedet und bei —5,8° das spec. Gew. 0,686 besitzt. Das salzsaure Salz sei in Chloroform löslich (Unterschied von Monomethylaminsalz und Salmiak), das schwefelsaure Salz sei in absolutem Alkohol löslich.

Beim Schütteln mit Benzolsulfochlorid und Kalilauge bildet sich das in Alkali unlösliche Benzolsulfodimethylamid $C_6H_5.SO_2.N(CH_3)_2$, welches zu Krystallen vom Schmelzpunkt 47—48° erstarrt (Hinsberg, van Romburgh).

---

[1] Ueber die Verwendung des Rückstandes zur Darstellung von p-Nitrosophenol siehe S. 383.

Aethylamin, $C_2H_7N = 44,95$.

$C_2H_5\text{-}NH_2$.

Litteratur: Wurtz, Liebig's Ann. 1849, **71**, 330; Hofmann, Liebig's Ann. 1850, **74**, 159; Strecker, Liebig's Ann. 1850, **75**, 51; Gössmann, Liebig's Ann. 1854, **91**, 124; E. Meyer, Jahresber. **1856**, 520; Limpricht u. Schwanert, Liebig's Ann. 1857, **101**, 297; Lea, Jahresber. **1861**, 493; **1862**, 330; Mendius, Liebig's Ann. 1862, **121**, 142; Heintz, Liebig's Ann. 1863, **127**, 43; Hofmann, Berichte 1870, **3**, 109, 776; Erlenmeyer u. Carl, Sitzungsberichte der bayerischen Akademie der Wissenschaften **1874**, 29; Jahresber. **1875**, 617; V. Meyer, Liebig's Ann. 1875, **175**, 88; 1876, **180**, 139; H. Koehler, Berichte 1878, **11**, 1926, 2093; Duvillier u. Buisine, Ann. chim. phys. 1881, [5] **23**, 317; Merz u. Gasiorowski, Berichte 1884, **17**, 637; Tafel, Berichte 1886, **19**, 1926; Hofmann, Berichte 1889, **22**, 704; RombURGh, Recueil 1884, **3**, 16.

Die Darstellung von Monoäthylamin bietet noch gewisse Schwierigkeiten. Die meisten der in der Litteratur angegebenen Bildungsmethoden liefern die Base nur in schlechter Ausbeute und unreiner Form; neben der die Anwendung von Propionsäureamid voraussetzenden Methode von A. W. Hofmann dürften namentlich die von Tafel und von Erlenmeyer beschriebenen Processe als Darstellungsmethoden für Aethylamin in Betracht kommen. Die Methode von Tafel liefert ein reines Produkt, aber in sehr unbefriedigender Ausbeute; diejenige von Erlenmeyer und Carl hat wenigstens den Vorzug billiger Ausgangsmaterialien. Vielleicht verdient aber auch das alte Verfahren von Gössmann der Vergessenheit wieder entrissen zu werden (Destillation von saurem aldehydschwefligsaurem Ammoniak). Zum Schluss sei noch auf die Methode von Gabriel (Berichte 1887, **20**, 2224) hingewiesen, welche zur Darstellung anderer primärer Amine mit Vortheil gedient hat.

I. Darstellung.

Ausgangsmaterialien: Aethylidenphenylhydrazin, Alkohol, Eisessig, Natriumamalgam (5%ig).

Einen gut emaillirten Eisentopf von 3 l Inhalt, der in eine sorgfältig hergestellte Kältemischung aus Eis und Kochsalz eingebettet ist, beschicke man mit einer Lösung von 200 g Aethylidenphenylhydrazin (siehe dieses) in 1 l 96%igem Alkohol. Zu der unter 0^0 abgekühlten Lösung, welche durch einen eingesenkten, mit der Wasserturbine in Umdrehung gesetzten Quirl in lebhafter Bewegung gehalten wird, lasse man aus einem Hahntrichter im dünnen Strahle im Verlauf von 2 Stunden 600 ccm Eisessig einfliessen, indem man gleichzeitig 3 kg 5%iges Natriumamalgam in kleinen Stücken einträgt. Das Amalgam muss bei richtiger Leitung der Operation ohne Wasserstoffentwickelung einwirken, indem der nascirende Wasserstoff vollständig zur Reduction des Hydrazons verbraucht wird. Der Zufluss des Eisessigs wird so geregelt, dass die Flüssigkeit stets sauer bleibt. Man lässt das Rührwerk einige Stunden gehen. Das Ende der Reaction giebt sich durch lebhafte Wasserstoffentwickelung zu erkennen. Am anderen Tage giebt man zu der mit Natriumacetatkrystallen durchsetzten Flüssigkeit unter Umrühren

noch 100 ccm Wasser und lässt noch einen Tag stehen. Die Krystallmasse wird von dem Quecksilber geschieden, in einen Dreiliterkolben gebracht, mit Wasser nachgespült und destillirt, bis kein Alkohol mehr übergeht. Den Rückstand versetzt man mit 200 g festem Aetznatron und destillirt unter guter Kühlung. Die übergegangene wässerige Aethylaminlösung wird von dem Anilin getrennt, mit Schwefelsäure eben zur sauren Reaction versetzt, bis zum Syrup eingedampft und in einem Kolben mit überschüssigem gepulverten Kali gemengt. Dabei geht unter heftiger Erwärmung das Aethylamin in Gasform über. Nach dem Trocknen über gebranntem Marmor wird das Gas in einer Kältemischung verdichtet und in einem Fractionskölbchen mit Thermometer aus lauwarmem Wasser rectificirt.

Vorgang.

$$CH_3.CH.N{=}NHC_6H_5 + 4H = C_2H_5NH_2 + C_6H_5NH_2.$$

II. Darstellung.

Ausgangsmaterialien: Aethylschwefelsaures Kali, 5%iges alkoholisches Ammoniak, Kalkmilch.

300 g fein gepulvertes äthylschwefelsaures Kali werden mit 700 ccm 5%igem alkoholischen Ammoniak in einem eisernen Autoklaven oder gut schliessenden Papin'schen Topf 2 Stunden lang auf 120° erhitzt. Das Reactionsprodukt wird mit einer aus 80 g gebranntem Marmor und 200 ccm Wasser hergestellten Kalkmilch aus einer Blechflasche von 2 l Inhalt mit vorgelegtem Kühler in eine von Kältemischung umgebene Vorlage destillirt. Wenn 500 ccm abdestillirt sind, unterbricht man die Destillation und giebt zu dem Destillat 300 g gepulverte Weinsäure, digerirt in der Wärme, bis sich das saure weinsaure Ammoniak gut abgesetzt hat und filtrirt nach dem Wiedererkalten. Vom Filtrat wird der Alkohol abdestillirt, der syrupöse Rückstand von saurem weinsaurem Aethylamin mit 60 g gepulvertem Aetznatron destillirt und die entweichende Base in der unter I beschriebenen Weise aufgefangen.

Vorgang.

$$2KSO_4C_2H_5 + 2NH_3 = K_2SO_4 + SO_4(NH_3C_2H_5)_2.$$

Um die Reindarstellung des Aethylamins nicht zu sehr zu erschweren, darf das Ammoniak nur in geringem Ueberschusse angewendet werden und es ist daher eine vorhergehende Titrirung der alkoholischen Ammoniaklösung nothwendig. Die Trennung beider Basen beruht auf dem verschiedenen Verhalten ihrer sauren weinsauren Salze gegen Alkohol.

Die Austreibung des Aethylamins aus seinen Salzen muss stets in sehr concentrirter Flüssigkeit und mit grossem Ueberschuss an Aetzkali erfolgen, da sich sonst nur das hochsiedende, beständige Aethylaminhydrat bildet.

Prüfung.

Aethylamin bilde eine stark ammoniakalisch riechende farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, welche bei 18,7° siede und bei 8° das spec. Gew. 0,699 habe. Vom Ammoniak unterscheidet es sich ausser durch seine Brennbarkeit — es brennt mit blassblauer Flamme — dadurch, dass es mit Aluminiumsalzlösungen eine im Ueberschuss lösliche Fällung giebt (E. Meyer). Sein schwefelsaures Salz bildet eine sehr hygroskopische, blätterig krystallinische Masse, auch das salzsaure Salz ist schwer, das saure weinsaure Salz gar nicht krystallisirbar. Alle diese Salze sind in Alkohol löslich, das Hydrochlorat selbst in ätherhaltigem. Mit frisch gefälltem Magnesiumphosphat bildet Aethylamin eine krystallinische Verbindung: $C_2H_5NH_3MgPO_4 + 5H_2O$, die aber in Wasser weit leichter löslich ist als die entsprechende Ammoniakverbindung.

Aus einer wässerigen Lösung von Aethylamin lässt sich durch festes Aetzkali, wenn man nur starke Erwärmung vermeidet, Aethylaminhydrat als ölige Schicht abscheiden, die sich unter theilweiser Dissociation sogar destilliren lässt: bis 75° geht die Flüssigkeit bis zum letzten Tropfen über. Beim Schütteln von Aethylamin mit Benzolsulfochlorid und Kalilauge entsteht das in Kalilauge lösliche Benzolsulfosäureäthylamid, welches nach dem Ansäuern ausfällt und aus Alkohol in grossen, durchsichtigen Krystallen vom Schmelzpunkt 58° erhalten wird (Romburgh).

Aethylstickstoffdichlorür, $C_2H_5NCl_2 = 113,7$.

$$C_2H_5\text{-}N\!<\!\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}.$$

Synonymon: Dichloräthylamin.

Litteratur: Wurtz, Compt. rend. 1840, **11**, 810; Wilm, Berichte 1870, **3**, 427; Tscherniak, Berichte 1876, **9**, 146; Bulletin 1875, [2] **24**, 251; 1875, **25**, 160; Compt. rend. 1876, **82**, 382; Berichte 1879, **12**, 2129; H. Köhler, Berichte 1879, **12**, 1869; Seliwanow, Berichte 1892, **25**, 3621.

Ausgangsmaterialien: Aethylamin (S. 409), Chlorkalk.

Darstellung.

100 g salzsaures Aethylamin werden in Portionen von je 25 g mit je 250 g Chlorkalk, der mit Wasser zu einem ziemlich dicken Brei angerührt ist, in einem Kolben von 2—3 l Inhalt gemischt, wobei bedeutende Wärmeentwickelung stattfindet. Der Kolben wird mit einem Kühler verbunden und aus demselben so lange destillirt, als noch Oeltropfen übergehen. Ist das salzsaure Aethylamin salmiakhaltig, so schäumt die Masse stark, es muss dann der Kolben

oft geschüttelt werden, um ein Uebersteigen der Masse zu verhindern. Das Produkt dieser vier ersten Destillationen wird von Neuem mit 250 g Chlorkalk destillirt. Das Destillat, dessen Menge der des angewendeten Aethylaminsalzes ziemlich gleichkommt, wird mit Wasser gewaschen und mit dem gleichen Volumen 50%iger Schwefelsäure energisch geschüttelt; die klare Oelschicht wird von der trüb gewordenen Schwefelsäure abgehoben, mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Nach abermaliger Destillation des von 86—90° übergehenden ist das bei 88—89° siedende Dichloräthylamin vollkommen rein.

Vorgang.

$$C_2H_5NH_2 + Cl_2 + O = C_2H_5NCl_2 + H_2O.$$

Prüfung.

Dichloräthylamin bilde ein stark lichtbrechendes, goldgelbes Oel von stechendem, an Chlorpikrin und unterchlorige Säure erinnerndem Geruch. Es siede bei 88—89° und zeige bei 15° das spec. Gew. 1,230. In völlig reinem Zustande lässt es sich unter Wasser unzersetzt aufbewahren. Zur Bestimmung der Reinheit löst man 0,06—0,08 g in essigsaurer Jodkaliumlösung und titrirt mit $^1/_{50}$-Normalthiosulfat (Seliwanow):

$$C_2H_5NCl_2 + 4\,JH = C_2H_5NH_2 + 2\,HCl + 4\,J.$$

Trimethylamin, $C_3H_9N = 58{,}92$.

$N(CH_3)_3$.

Litteratur: Hofmann, Liebig's Ann. 1851, **79**, 16; 1855, **93**, 325; Vincent, Bulletin 1877, **27**, 150; Eisenberg, Berichte 1880, **13**, 1669; Duvillier u. Buisine, Ann. chim. phys. 1881, [5] **23**, 299; J. Weiss, Inaugural-Dissertation, Erlangen 1887; Hofmann, Berichte 1889, **22**, 703; E. Schmidt, Liebig's Ann. 1892, **267**, 267.

Ausgangsmaterial: Tetramethylammoniumhydroxyd (S. 400).

Darstellung.

100 g trockenes Tetramethylammoniumhydroxyd werden in einem der Fig. 40 (S. 401) ähnlichen Apparat der Destillation unterworfen. Man erhitzt die Base in einem Kolben im Luftbade unter Zuleitung eines langsamen Stromes von Wasserstoff: der hierbei abgespaltene Methylalkohol passirt einen absteigenden Kühler und wird in dem Kölbchen *A* verdichtet, so dass das aus dem mit Aetzkalk gefüllten Thurme *B* austretende Trimethylamin unter Anwendung des in Fig. 40

dargestellten Absorptionsapparates direkt in absolutem Alkohol (190 ccm) aufgefangen werden kann. Das in dem Methylalkohol gelöste Trimethylamin kann durch gelindes Erwärmen des Kölbchens *A* oder durch Sättigen mit Salzsäure noch gewonnen werden.

Vorgang.

$$N(CH_3)_3 + CH_3Br = \underset{\text{Tetramethylammoniumbromid}}{N(CH_3)_4Br}.$$

$$N(CH_3)_4Br + AgOH = \underset{\text{Tetramethylammoniumhydrat}}{N(CH_3)_4OH} + AgBr.$$

$$N(CH_3)_4OH = N(CH_3)_3 + CH_3OH.$$

Prüfung.

Reines Trimethylamin bilde eine fischartig riechende Flüssigkeit, die bei 3,2—3,8° siede und bei —5,2° das spec. Gew. 0,662 zeige.

Die Doppelverbindung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid ist in absolutem Alkohol leichter löslich als die entsprechenden Mono- und Dimethylaminverbindungen.

Leitet man Trimethylamin in ein abgekühltes Gemisch gleicher Theile Schwefelkohlenstoff und absoluten Alkohols, so scheidet sich die in absolutem Alkohol und in Schwefelkohlenstoff kaum lösliche Verbindung: $N(CH_3)_3.CS_2$ aus (farblose Nadeln, Schmelzpunkt 125°); Ammoniak liefert mit Schwefelkohlenstoff Rhodanammonium oder dithiocarbaminsaures Ammoniak

$$CS_2 + 4\,NH_3 = CNS.NH_4 + (NH_4)_2S;$$

$$CS_2 + 2\,NH_3 = CS{<}^{NH_2}_{SNH_4};$$

während primäre und secundäre Basen Aminsalze der Alkyldithiocarbaminsäuren bilden:

$$CS_2 + 2.CH_3.NH_2 = CS{<}^{NH.CH_3}_{S.(NH_3.CH_3)};$$

alle diese zuletzt genannten Verbindungen sind in Alkohol ziemlich leicht löslich.

Mit Benzolsulfochlorid und Kalilauge darf reines Trimethylamin nicht reagiren; Anwesenheit von Dimethylamin würde sich durch Entstehung eines krystallinischen Niederschlages zu erkennen geben, während bei Anwesenheit von Monomethylamin oder von Ammoniak die entstandene Lösung beim Ansäuern eine ölige bezw. eine krystallinische Fällung liefern würde.

Diäthylamin, $C_4H_{11}N = 72,9$.

$$NH{<}^{C_2H_5}_{C_2H_5}.$$

Litteratur: Hofmann, Liebig's Ann. 1850, **73**, 91; Jahresber. **1861**, 494; Lea, Jahresber. **1861**, 493; **1862**, 331; Kopp, Berichte 1875, 8, 622; Wallach, Liebig's Ann. 1882, **214**, 275; Romburgh, Recueil 1883, **2**, 39.

Von den in der Litteratur angegebenen Methoden verdient die von Kopp angedeutete (Darstellung I) entschieden den Vorzug. In Darstellung II geben wir eine auf demselben Princip beruhende Vorschrift, welche direkt vom Diäthylanilin ausgeht und die Abscheidung des leicht löslichen Nitrosodiäthylanilinchlorhydrates umgeht. — Für schnelle Bereitung kleiner Mengen Diäthylanilin empfehlen wir einen der käuflichen Farbstoffe der Patentblaugruppe mit Natronlauge zu kochen (Darstellung III).

I. Darstellung aus p-Nitrosodiäthylanilinchlorhydrat.

Ausgangsmaterialien: Nitrosodiäthylanilinchlorhydrat (430); Aetznatron.

Je 165 g rohes salzsaures Nitrosodiäthylanilin werden in einer kupfernen, mit 2 Tuben und Feuerungsmantel versehenen Flasche von 12 l Inhalt mit einer heissen Lösung von 180 g Aetznatron in $7\,^1/_2$ l Wasser übergossen und auf grossen Flammen abdestillirt. Das Destillat geht durch eine kleine bleierne Kühlschlange und wird dann in zwei durch ein weites, beiderseitig eintauchendes Verbindungsrohr zusammenhängenden, mit 100 ccm rauchender Salzsäure beschickten Woulff'schen Flaschen aufgefangen. In 2—3 Stunden ist das Diäthylamin vollständig übergegangen und man kann den Kessel entleeren[1] und neu beschicken. Die vereinigten Destillate werden zur Trockne gedampft, wobei salzsaures Diäthylamin, mit etwas salzsaurem Nitrosodiäthylanilin verunreinigt, hinterbleibt. Zur völligen Reinigung wird das Salz aus einer Retorte mit angeschmolzenem Rückflussrohr nochmals mit Natronlauge destillirt und die freie Base in Salzsäure aufgefangen. Beim Eindampfen der salzsauren Lösung krystallisirt das Diäthylaminchlorhydrat in weissen, grossen Blättern, aus der concentrirten Mutterlauge lassen sich durch Alkoholzusatz weitere Mengen reinen Chlorhydrates abscheiden.

Ausbeute: etwa 150 g reinen Salzes aus $^1/_2$ kg rohem salzsaurem Nitrosodiäthylanilin.

Vorgang.

Die in Parastellung befindliche, saure Natur besitzende Nitrosogruppe lockert die Bindung des diäthylirten Stickstoffs am Benzolkern:

$$NO.C_6H_4.N(C_2H_5)_2 + NaOH = NO.C_6H_4.ONa + NH(C_2H_5)_2.$$

---

[1] Ueber die Verwendung des Rückstandes zur Darstellung von p-Nitrosophenol siehe S. 383.

Wahrscheinlich geht dieser Spaltung die Umwandlung in eine vom Chinon derivirende Ammoniumbase voraus, welche nach folgendem Schema zerfällt:

$$NaON{=}C_6H_4{=}N\begin{smallmatrix}\diagup (C_2H_5)_2 \\ \diagdown OH\end{smallmatrix} = NaON{=}C_6H_4{=}O + NH(C_2H_5)_2.$$

II. Darstellung direkt aus Diäthylanilin.

Ausgangsmaterialien: Diäthylanilin, Natriumnitrit, Natronlauge.
Requisiten: Eis.

500 Diäthylanilin werden mit 2½ l roher Salzsäure vermischt, die Lösung abgekühlt, mit 3 l Wasser verdünnt und nach Zugabe von 2 kg zerstossenem Eis mit einer Lösung von 285 g Natriumnitrit in 1 l Wasser bei 0^0 diazotirt (vgl. Nitrosodiäthylanilin S. 430). Die kalt gehaltene Lösung wird nun durch vorsichtige Zugabe von Natronlauge bis zur eben beginnenden Fällung der freien Base neutralisirt, wozu etwa 1½ l einer 20%igen Lauge verbraucht wird. Jetzt giesst man diese Lösung von salzsaurem Nitrosodiäthylanilin in eine kupferne Blase oder eine grosse Blechflasche von ca. 30 l Inhalt, welche bereits mit 15 l siedendem Wasser beschickt war, giebt noch 3½ l 20%iger Natronlauge hinzu und destillirt möglichst rasch ab, indem man das Diäthylamin wie unter I beschrieben mit einer bleiernen Kühlschlange condensirt und in Salzsäure auffängt (250 ccm rauchender Säure). Das Destillat wird auf ein kleines Volumen eingedampft, mit 100 g gepulvertem Aetznatron in einem Kolben unter äusserer Kühlung gemischt und das freie Diäthylamin aus dem Wasserbade abdestillirt, indem man das Phlegma durch einen mit Glasperlen gefüllten Siedeaufsatz zurückhält.

Die Base wird, um die letzten Spuren von Wasser zu entfernen, mit etwas zerstossenem Aetzkali digerirt und der nochmaligen Destillation aus einem Kolben mit Siedeaufsatz und eingesetztem Thermometer unterworfen.

Ausbeute: 150 g reines Diäthylamin vom Siedepunkt 55—56°.

Vorgang.

Siehe Vorgang bei I.

III. Darstellung aus Patentblau.

Ausgangsmaterialien: Patentblau, Natronlauge.

In einer Blechflasche von ca. 4 l Inhalt werden 100 g käufliches Patentblau mit 2 l siedendem Wasser übergossen, ½ l 20%iger Natronlauge zugefügt und 2 Stunden lang im kräftigen Sieden erhalten. Die Dämpfe passiren zunächst einen kleinen aufsteigenden Kühler, der die Hauptmenge des Wassers wieder in das Siedegefäss zurückführt, dann einen grösseren absteigenden Kühler, der das übergehende Diäthylamin condensirt, welches man in Salzsäure auffängt.

Vorgang.

In den Farbstoffen der Malachitgrüngruppe befindet sich, und zwar zweimal in jedem Molekül, der in Parastellung substituirte Rest dialkylirten Anilins, $-C_6H_4-N(Alk.)_2$, welcher des Uebergangs in die Chinonverbindung fähig ist, und in dem Patentblau:

$$<\begin{matrix}O\\SO_2\end{matrix}>\underset{\displaystyle SO_3mg}{\underset{|}{C_6H_2}}-C(OH)<\begin{matrix}C_6H_4.N(C_2H_5)_2\\C_6H_4.N(C_2H_5)_2\end{matrix}$$

ist der in Parastellung zum Stickstoff eingetretene Rest stark mit sauren Gruppen belastet, so dass die Zersetzung vermuthlich ganz analog derjenigen des Nitrosodialkylanilins verläuft.

Prüfung.

Diäthylamin bilde eine brennbare, ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, welche bei 56° unter Normaldruck siede und bei 15° das spec. Gew. 0,712 zeige. Sein salzsaures Salz bilde in reinem Zustande nicht zerfliessliche Blätter, die bei 215—217° schmelzen und bei 320—330° sieden: in Wasser sowie in Chloroform ist es leicht, in absolutem Alkohol ziemlich schwer löslich und krystallisirt gut aus einer Mischung von Alkohol und Aether. Ausser durch die Löslichkeit des salzsauren Salzes in Chloroform kann man das Diäthylamin vom Ammoniak auch durch die Löslichkeit seines schwefelsauren Salzes in Alkohol (Behandeln der bei 120° getrockneten Sulfate mit absolutem Alkohol) trennen. Das pikrinsaure Diäthylamin unterscheidet sich von den anderen Aethylaminpikraten dadurch, dass es in Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich ist. Kupferoxyd, welches in Ammoniak leicht, in Aethylamin etwas schwieriger löslich ist, ist in Diäthylamin nur in concentrirter Lösung spurenweise löslich. Zinkoxyd löst sich leicht in Aethyl-, nicht aber in Diäthylamin. Palladiumchlorür wird durch Aethylamin, aber nicht durch Diäthylamin gefällt. Der in einer Quecksilberchloridlösung durch Ammoniak oder Aethylamin erzeugte Niederschlag ist in wenig Essigsäure löslich, aber nicht der durch Diäthylamin erzeugte.

Salzsaures Anilin, $C_6H_8NCl = 129{,}2$.

$C_6H_5NH_2.HCl$.

Synonymon: Anilinchlorhydrat.

Litteratur: Schröder, Berichte 1879, **12**, 1613; Pinner, Berichte 1881 **14**, 1083.

Ausgangsmaterialien: Anilin; concentrirte Salzsäure.

Darstellung.

In einem Porcellanbecher mischt man 250 ccm Anilin mit 300 ccm concentrirter Salzsäure. Beim Erkalten scheidet sich salzsaures Anilin aus, welches auf dem Nutschenfilter abgesaugt und auf dem Wasserbade getrocknet wird.

Die Mutterlauge liefert beim Eindampfen ein etwas weniger reines Produkt.

Vorgang.

$$C_6H_5NH_2 + HCl = C_6H_5NH_2.HCl.$$

Prüfung.

Salzsaures Anilin bilde weisse Nadeln, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt des salzsauren Anilins liegt bei 192°, das spec. Gew. desselben beträgt bei 4° 1,2215.

Triäthylamin, $C_6H_{15}N = 100,8$.

$$N \begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5. \\ C_2H_5 \end{cases}$$

Litteratur: A. W. Hofmann, Liebig's Ann. 1850, **73**, 91; 1850, **74**, 162; Jahresber. **1861**, 494; Lea, Jahresber. **1861**, 493; **1862**, 331; Romburgh, Recueil 1884, **3**, 16.

Die Addition von Bromäthyl an Diäthylamin verläuft ziemlich glatt; wenn es aber auf die Darstellung eines absolut reinen Triäthylamins ankommt, wird es sich doch empfehlen, die so gewonnene Base in Tetraäthylammoniumhydroxyd überzuführen und aus diesem durch Erwärmen zu regeneriren.

I. Darstellung.

Ausgangsmaterialien: Diäthylamin (S. 413); Bromäthyl (S. 37).

Zu 75 g wasserfreiem Diäthylamin[1] giebt man unter guter Abkühlung und Umschwenken 120 g Bromäthyl zu, lässt im lose bedeckten Kolben einen Tag lang stehen und erhitzt zur Vollendung der Reaction noch kurze Zeit im Wasserbade am Rückflusskühler. Die Mischung erstarrt zu einer Masse schöner, faseriger, oft zolllanger Krystalle von bromwasserstoffsaurem Triäthylamin. Man versetzt mit 60 g gepulvertem Aetzkali und fängt die überdestillirende Base in einer gekühlten Vorlage auf, indem man beim Nachlassen der Reaction den Kolben auf dem Wasserbade erwärmt.

[1] Von wasserhaltiger Basis ist entsprechend mehr zu verwenden.

Vorgang.

$$NH(C_2H_5)_2 + C_2H_5Br = N(C_2H_5)_3HBr.$$

II. Darstellung.

Ausgangsmaterial: Tetraäthylammoniumhydroxyd.

Man erwärmt in einem Kolben auf dem Wasserbade exsiccatortrockenes Tetraäthylammoniumhydroxyd (s. S. 403), fängt das Triäthylamin in einer gekühlten Vorlage auf und lässt das sich nicht verdichtende Gas (Aethylen) noch durch eine Waschflasche mit etwas Salzsäure streichen, um mitgerissene Reste der flüchtigen Base in Form des Hydrochlorats zurückzuhalten.

Vorgang.

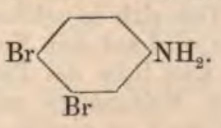
$$(C_2H_5)_4N.OH = (C_2H_5)_3N + C_2H_4 + H_2O.$$

Prüfung.

Triäthylamin bilde ein ammoniakalisch riechendes, in Wasser wenig lösliches Oel, welches unter Normaldruck bei 88—89° siede und bei 15° das spec. Gew. 0,735 zeige.

Reines Triäthylamin darf mit Benzolsulfochlorid und Kalilauge nicht reagiren; bei Anwesenheit von Diäthylamin entsteht ein krystallinischer Niederschlag (Benzolsulfosäurediäthylamid), während bei Anwesenheit von Monoäthylamin die entstandene Lösung beim Ansäuern eine ölige, bei Gegenwart von Ammoniak eine krystallinische Fällung liefern würde (Romburgh).

1-2-Dibrom-4-anilin, $C_6H_5Br_2N = 250,35$.



Litteratur: Körner, Jahresber. **1875**, 305; Hosaeus, Monatshefte 1893, **14**, 324.

Ausgangsmaterialien: Ortho-Dibromnitrobenzol (S. 360); Zinnchlorür.

Darstellung.

Man löst 140 g krystallisirtes Zinnchlorür in 120 ccm concentrirter Salzsäure und trägt langsam unter Umschütteln 56 g fein

gepulvertes 1-2-Dibrom-4-nitrobenzol ein. Man kocht einige Zeit am Rückflusskühler, saugt das beim Erkalten auskrystallisirende Zinndoppelsalz des 1-2-Dibrom-4-anilins ab, schlämmt es mit Wasser auf und setzt so viel concentrirte Natronlauge hinzu, dass der entstehende Zinnniederschlag wieder in Lösung geht. Es scheidet sich das Dibromanilin in weissen Flocken ab; dasselbe soll nach Hosaeus zur weiteren Verarbeitung (S. 60) bereits rein genug sein. Die Ausbeute beträgt ca. 45 g Ortho-Dibromanilin.

Prüfung.

Schmelzpunkt 80,4°. Besitzt basische Eigenschaften.

Paranitranilin, $C_6H_6N_2O_2 = 137{,}8$.

$H_2N.C_6H_4.NO_2$.

Synonymon: Paranitroamidobenzol.

Litteratur: Arppe, Liebig's Ann. 1855, **98**, 357; Hofmann, Jahresber. **1860**, 349; Engelhardt u. Latschinow, Zeitschr. f. Chem. **1870**, 232; Salkowski, Liebig's Ann. 1874, **174**, 281; Zincke u. Rinne, Berichte 1874, **7**, 871; Witt, Berichte 1875, **8**, 144; Hübner, Liebig's Ann. 1881, **208**, 299; Merz u. Ris, Berichte 1886, **19**, 1753.

Ausgangsmaterialien: Paranitroacetanilid (S. 438); concentrirte Salzsäure.

Darstellung.

50 g Nitroacetanilid werden mit einer Mischung von 125 ccm concentrirter Salzsäure und 125 ccm Wasser 20 Minuten lang am Rückflusskühler im kräftigen Sieden erhalten. Die heisse Flüssigkeit verdünnt man mit 1250 ccm Wasser, die letzten 250 ccm werden allmählich zugegeben. Das sich in schönen gelben Krystallen ausscheidende Paranitranilin wird auf dem Nutschenfilter abgesaugt und ist sofort ganz rein. Den Rest des Paranitranilins gewinnt man durch Neutralisiren der Mutterlauge mit kohlensaurem Natrium. Sollte der Schmelzpunkt noch zu niedrig liegen, so krystallisirt man aus Benzol um.

Vorgang.

$$C_6H_4{<}{NH.C_2H_3O \atop NO_2} + H_2O = C_6H_4{<}{NH_2 \atop NO_2} + CH_3.COOH.$$

Die Base geht als Hydrochlorat in Lösung; beim Verdünnen mit Wasser wird dieses Salz aber schon grösstentheils gespalten.

Prüfung.

Paranitranilin bilde schöne gelbe Prismen, welche bei 147° schmelzen. Es ist löslich in 45 Theilen kochendem und in 1250 Theilen Wasser von 18,5°, leicht löslich in Alkohol.

Paranitranilin ist zum Unterschied von o- und m-Nitranilin mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

Ueber das Verhalten gegen salpetrige Säure siehe bei Paranitranilin-azo-β-naphtol und bei Paranitrophenylnitrosaminnatrium (S. 385).

Monomethylanilin, $C_7H_9N = 106,8$.

$C_6H_5\text{-NH-}CH_3$.

Litteratur: Hofmann, Liebig's Ann. 1850, **74**, 150; Chappat, Jahresber. **1866**, 903; Hofmann, Berichte 1874, **7**, 523; 1877, **10**, 592; Hepp, Berichte 1877, **10**, 327; Nölting u. Byasson, Berichte 1877, **10**, 795.

Für die Darstellung kleinerer Mengen ganz reinen Monomethylanilins bezw. Monoäthylanilins wird es sich vielleicht empfehlen, nach dem Vorschlage von Pictet (Berichte 1887, **20**, 3422) Halogenalkyl auf Acetanilid oder besser Formanilid bei Gegenwart von alkoholischem Kali einwirken zu lassen. Da aber nähere Angaben über diese Methode fehlen, sei im Folgenden eine mehr dem technischen Verfahren angepasste Darstellungsweise beschrieben.

Ausgangsmaterialien: Salzsaures Anilin (S. 415); Methylalkohol.

Requisiten: Ein emaillirter Autoklav.

Darstellung.

Man beschickt einen säurefest emaillirten Autoklaven mit 1/4 kg salzsaurem Anilin, welches vorher im Luftbad bei 140° sorgfältig getrocknet worden ist, fügt 90 ccm Methylalkohol hinzu und erhitzt 12 Stunden lang auf 200°. Das Produkt bringt man in einen verschliessbaren Porcellantopf, giebt Kalkmilch aus 100 g gebranntem Marmor dazu und destillirt mit Wasserdampf. Das übergegangene Oel kann man durch Zutropfen von Metaphosphorsäure[1] vom Anilin befreien; man tropft so lange Säure zu, als sich noch Anilinmetaphosphat in fester Form ausscheidet, trennt das Methylanilin durch Absaugen von dem Salze und wäscht mit etwas Aether nach. Nach dem Trocknen über Aetzkali wird die Base mehrmals mit einem Siedeaufsatze sorgfältig fractionirt. Will man sie absolut frei von Dimethylanilin erhalten, so ist die Reinigung durch das Nitrosamin

[1] Eine frisch und ohne Erhitzen bereitete Lösung von 30 g glasiger Phosphorsäure (Acidum phosphoricum glaciale) in 100 ccm Wasser.

genau in der beim Monoäthylanilin (S. 428) beschriebenen Weise auszuführen.

Vorgang.

Neben Methylanilin bildet sich immer etwas Dimethylanilin, welches durch Fractioniren nur schwer vollständig zu entfernen ist.

Prüfung.

Monomethylanilin bilde eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 190 bis 191°. Sein spec. Gew. betrage bei 15° 0,976.

Ganz reines Monomethylanilin darf mit Chlorkalklösung sich nicht färben.

Koche 20 ccm Monomethylanilin mit 20 ccm Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde am Rückflusskühler und destillire aus einem Fractionskölbchen mit eingesenktem Thermometer. Wenn die Essigsäure und das überschüssige Essigsäureanhydrid übergegangen ist, muss das Thermometer sofort auf 245° steigen und bei dieser Temperatur constant bleiben. Die Entstehung einer Zwischenfraction bei etwa 200° verräth die Gegenwart des Dimethylanilins.

Die quantitative Bestimmung des technischen Monomethylanilins geschieht nach Reverdin und de la Harpe[1] und nach Vaubel[2] so, dass man das Anilin durch Titration der diazotirten Lösung mit Rothsalz (Natriumsalz der β-Naphtoldisulfosäure R) titrirt und dann die Erhitzung bestimmt, welche das Methylanilin beim Vermischen seiner Xylollösung mit Essigsäureanhydrid erzeugt. Da das als Verunreinigung namentlich in Betracht kommende Dimethylanilin sich mit Acetanhydrid gar nicht erhitzt (vielmehr damit eine geringe Temperaturerniedrigung verursacht), so ergiebt sich nach Abzug der für das Anilin berechneten Wärmemenge der Gehalt an Monomethylanilin direkt aus der weiteren Temperaturerhöhung.

Ortho-Toluidin, $C_7H_9N = 106,8$.

Litteratur: Rosenstiehl, Zeitschr. f. Chem. **1871**, 588; Bulletin 1872, **17**, 7; Bindstedtler, Berichte 1873, **6**, 448; Schad, Berichte 1873, **6**, 1361; Lorenz, Liebig's Ann. 1874, **172**, 177; Lewy, Berichte 1886, **19**, 2728; Zeitschr. analyt. Chemie 1891, **23**, 269.

Seit einiger Zeit wird zwar paratoluidinfreies Ortho-Toluidin technisch dargestellt und ist käuflich zu haben, aber die gewöhnliche Handelswaare enthält immer noch erhebliche Mengen der p-Verbindung, so dass eine Reinigung des käuflichen Präparates nothwendig ist. Wie diese im Grossen vorgenommen wird, darüber fehlen bestimmte Angaben; viel-

[1] Reverdin u. de la Harpe, Chemikerzeitung 1889, **13**, 407.
[2] Vaubel, daselbst 1893, **17**, 465.

leicht geschieht dies mit Hülfe des Phosphats (Lewy). Es ist aber bei dem verschiedenen Siedepunkte der isomeren Nitrotoluole auch nicht ausgeschlossen, dass das technische paratoluidinfreie Ortho-Toluidin aus sorgfältig fractionirtem paranitrotoluolfreien Ortho-Nitrotoluol bereitet wird. In Ermangelung einer besseren Vorschrift beschreiben wir nachstehend eine Methode, welche zwar kein absolut reines Ortho-Toluidin liefert, aber den Para-Toluidingehalt wenigstens bis auf ein halbes Procent herunterzubringen gestattet.

Ausgangsmaterialien: Käufliches o-Toluidin; rohe Oxalsäure.

Requisiten: Gespannter Dampf.

Darstellung [1].

Man löst 200 g käufliches o-Toluidin in 117 ccm Salzsäure (vom spec. Gew. 1,18) und 800 ccm Wasser. Zu dieser Lösung giebt man langsam und unter beständigem Umrühren eine Auflösung von 160 g krystallisirter Oxalsäure in 1200 ccm Wasser und lässt einige Stunden bei einer Temperatur von + 5 bis 10° stehen. Sobald eine Probe des Filtrates auf Zusatz von Oxalsäure klar bleibt, saugt man das abgeschiedene p-Toluidinoxalat ab und wäscht mit wenig kaltem Wasser nach. Das klare Filtrat wird mit Natronlauge übersättigt, das in Freiheit gesetzte o-Toluidin mit Wasserdampf übergetrieben, mit Aetzkali entwässert und rectificirt.

Vorgang.

Während von dem Oxalat des p-Toluidins 100 Theile Wasser von 14° nur 0,87 Theile auflösen, lösen 100 Theile Wasser von 21° von dem Oxalat des o-Toluidins 2,38 Theile. Desshalb fällt unter den angegebenen Bedingungen das Para-Toluidin als saures Oxalat (S. 424) aus, während das o-Toluidin als Hydrochlorat in Lösung bleibt.

Prüfung.

Reines o-Toluidin bilde eine farblose Flüssigkeit, es siede unter Normaldruck etwa bei 200°, unter einem Druck von 735,4 mm bei 198,4—198,5° (Brühl) und zeige bei 20° das spec. Gew. 1,003.

Qualitative Prüfung von o-Toluidin.

Löse 1 ccm der Base in 10 ccm Wasser und 10 ccm Aether und versetze mit 5 ccm Chlorkalklösung. Die wässerige Schicht darf sich nicht violett färben (Anwesenheit von Anilin). Hebe die Aetherschicht ab, schüttle mit Wasser und einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure: die wässerige Schicht färbt sich violett. Koche 2 ccm o-Toluidin mit 5 ccm Eisessig eine Viertelstunde unter Rückfluss, verdünne das abgekühlte Reactionsprodukt mit 20 ccm Wasser und sauge das nach einiger Zeit auskrystallisirte Acettoluid ab. Der Schmelzpunkt desselben (aus heiss gesättigter Lösung kleine Krystalle, bei langsamem Verdunsten lange Nadeln) liege bei 107° (S. 440).

[1] Nach Privatmittheilung von C. Häussermann.

Quantitativer Nachweis des Para-Toluidins im Ortho-Toluidin.

I. Verfahren: Man löse 0,2 g der Base in 80 ccm Aether und titrire mit einer Lösung von 1,062 g Oxalsäure in 250 ccm Aether, bis kein Niederschlag entsteht oder ein in die Flüssigkeit geworfenes Stückchen blaues Lackmuspapier roth gefärbt wird. Jeder verbrauchte Cubikcentimeter Oxalsäure entspricht 5 mg Para-Toluidin.

II. Verfahren: Man lasse einen Ueberschuss der ätherischen Lösung von Oxalsäure zufliessen, bis die Flüssigkeit auf Lackmuspapier stark sauer reagirt, filtrire das ausgefallene oxalsaure Para-Toluidin ab, wasche mit wenig Aether nach und verdampfe im Filtrat den Aether. Den Rückstand löse man in Wasser, setze Lackmuslösung hinzu und titrire mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge bis zur Blaufärbung. Die Differenz der anfangs verbrauchten Menge Oxalsäure und der mit Natronlauge zurücktitrirten wird mit 0,005 multiplicirt und ergiebt die Menge des anwesenden Para-Toluidins.

Meta-Toluidin, $C_7H_9N = 106,8$.

Litteratur: Beilstein u. Kuhlberg, Liebig's Ann. 1870, **156**, 83; Lorenz, Liebig's Ann. 1874, **172**, 181; Wurster u. Riedel, Berichte 1879, **12**, 1802; Widmann, Öfversigt **1880**, Heft 8, 53; Berichte 1880, **13**, 677; Ehrlich, Berichte 1882, **15**, 2011; Harz, Berichte 1885, **18**, 3398.

Die Methode von Beilstein und Kuhlberg ist umständlich und liefert schlechte Ausbeuten, so dass vor der Hand die Methode von Widmann vorzuziehen ist.

Ausgangsmaterialien: m-Nitrobenzaldehyd, Phosphorpentachlorid, Zink in Platten.

Darstellung.

50 g reiner m-Nitrobenzaldehyd (siehe S. 364) wird fein gepulvert und allmählich in 90 g Phosphorpentachlorid unter Umschütteln und Vermeidung von zu starker Erwärmung eingetragen. Man lässt die Reactionsmasse kurze Zeit stehen, bis sie erstarrt ist, löst sie dann durch gelindes Erwärmen und giesst sie in Eiswasser. Das ausfallende Chlorid filtrirt man schnell ab, wäscht einige Male mit kaltem Wasser nach und krystallisirt es aus Alkohol um, worin es sich leicht und vollständig löst. Man erhält so das Metanitrobenzalchlorid (etwa 30 g) leicht rein in dünnen, farblosen, tafelförmigen Blättchen vom Schmelzpunkt 65 °.

Das Chlorid wird in Alkohol gelöst, mit ziemlich viel Salzsäure versetzt und abgekühlt. Unbekümmert darum, ob sich etwas von dem Chlorid wieder abscheidet, werden nun in diese Lösung Zink-

platten eingetaucht, an denen eine gleichmässige Wasserstoffentwickelung ohne plötzliche starke Temperaturerhöhung beginnt. Die Temperatur darf 15° C. nicht übersteigen. Wenn eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit sich auf Zusatz von Wasser nicht mehr trübt, erwärmt man langsam und vorsichtig und unterhält noch einige Stunden lang durch Erwärmen eine lebhafte Wasserstoffentwickelung. Die vom Alkohol befreite Lösung wird mit Natronlauge übersättigt und das m-Toluidin mit Wasserdampf übergetrieben.

Vorgang.

$$C_6H_4.NO_2.COH + PCl_5 = C_6H_4.NO_2.CHCl_2 + POCl_3.$$

$$C_6H_4.NO_2.CHCl_2 + 3H_2 = C_6H_4.NH_2.CHCl_2 + 2H_2O.$$

$$C_6H_4.NH_2.CHCl_2 + 2H_2 = C_6H_4.NH_2.CH_3 + 2HCl.$$

Die Reduction durch Zinkplatten hat den Vortheil vor der durch Zinkstaub, dass nie durch zu starke Temperaturerhöhung gechlorte Basen entstehen können, die sonst die Ausbeute an m-Toluidin beeinträchtigen (Ehrlich).

Prüfung.

m-Toluidin bilde eine farblose Flüssigkeit, die bei 197° siede und bei 25° das spec. Gew. 0,998 habe. Mit Schwefelsäure und mit Salpetersäure färbt es sich nicht.

Löse 1 g m-Toluidin in Aether, füge allmählich das gleiche Volumen Wasser und dann unter Umschütteln nach und nach 5 ccm klare Chlorkalklösung (spec. Gew. 1,055) hinzu. Bei Gegenwart von Anilin färbt sich die wässerige Schicht violett. Hebe die Aetherschicht ab, gieb Wasser und einen Tropfen Schwefelsäure zu und schüttle: es tritt eine intensive, prachtvolle Rothfärbung ein, ähnlich der einer Kaliumpermanganatlösung. p-Toluidin und Anilin zeigen diese Färbung nicht.

Ein empfindliches Zeichen für die Reinheit des m-Toluidins ist der Schmelzpunkt des m-Acettoluids (durch Kochen gleicher Theile m-Toluidin und Eisessig), der bei 65° liegt.

Reines Para-Toluidin, $C_7H_9N = 106,8$.

Litteratur: Brimmeyer, Zeitschr. f. Chem. **1865**, 513; Merz u. Weith, Berichte 1869, **2**, 433; Rosenstiehl, Bulletin 1872, **17**, 7; Bindschedler, Berichte 1873, **6**, 448; Ihle, Journ. prakt. Chem. 1876, [2] **14**, 449; Lewy, Berichte 1886, **19**, 2728.

I. Darstellung.

Ausgangsmaterialien: Rückstände von der Reinigung des Orthotoluidins nach S. 420.

Requisiten: Gespannter Dampf.

Die im Wesentlichen aus saurem Para-Toluidinoxalat bestehenden Rückstände von der Reinigung des Ortho-Toluidins werden mit dem zehnfachen Gewicht Wasser durch Einleiten von Dampf zum Sieden erhitzt und nach dem Wiederabkühlen abgesaugt. Von dem von Ortho-Toluidin befreiten Salz übergiesst man $^1/_4$ kg mit $^1/_2$ l 20%iger Natronlauge, destillirt mit Wasserdampf und krystallisirt das abgesaugte und abgepresste Para-Toluidin zweimal aus wenig Benzol unter Zusatz von Petroleumäther.

II. Darstellung.

Reinigung des Handelsproduktes.

Ausgangsmaterial: Käufliches Para-Toluidin.

Das käufliche Para-Toluidin lässt sich, falls sein Reinheitsgrad nicht genügen sollte, durch Aufschlämmen in wenig Petroleumäther, Absaugen und Umkrystallisiren aus einer Mischung von Benzol mit Petroleumäther leicht reinigen.

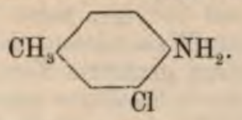
Quantitative Prüfung.

p-Toluidin bilde grosse Blätter, die bei 45° schmelzen und bei 198° sieden. Die Acetylverbindung (S. 441) krystallisirt in Nadeln, die bei 147° schmelzen. Löse eine Probe der Base in Aether, gieb das gleiche Volumen Wasser hinzu und dann tropfenweise Chlorkalklösung: es darf beim Umschütteln keine Violettfärbung der Flüssigkeit eintreten (Anilin). Die Aetherschicht darf nach dem Abheben beim Schütteln mit schwach angesäuertem Wasser keine Violettfärbung geben (Ortho-Toluidin).

Quantitative Bestimmung des p-Toluidins:

Löse 10,68 g der Base in 200 ccm Wasser und 25 ccm rauchender Salzsäure, trage etwas gestossenes Eis ein und lasse unter Umrühren eine Normallösung von Natriumnitrit (70 g technisches Salz im Liter) einlaufen bis selbst nach fünfminutenlangem Stehen eine Probe mit Jodkaliumstärkepapier eine deutliche Blaufärbung giebt. Reines Salz braucht 100 ccm dieser Normallösung; wird weniger verbraucht, so giebt die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter direkt den Procentgehalt an Toluidin an.

o-Chlor-p-toluidin, $C_7H_8NCl = 141,2$.



Synonyma: m-Chlor-p-toluidin[1], 2-Chlor-4-methyl-1-anilin.

Litteratur: Wroblewsky, Liebig's Ann. 1873, **168**, 196; Lellmann u. Klotz, Liebig's Ann. 1888, **231**, 308; Erdmann, Berichte 1891, **24**, 2767; Lellmann, Berichte 1891, **24**, 4111.

Ausgangsmaterial: Acet-p-toluid.

Requisiten: Ein Chlorentwickelungsapparat.

Darstellung.

Das nach S. 441 dargestellte rohe p-Acettoluid wird in Portionen zu je 100 g in 100 ccm Eisessig heiss gelöst. Je drei Portionen werden noch heiss in mit einander durch Glasröhren luftdicht verbundenen Kolben gleichzeitig aus einem ca. 160 g (d. h. etwas mehr als die berechnete Menge) Chlor liefernden Kipp'schen Apparate[2] chlorirt. Der ausserordentlich starke Chlorstrom wird anfangs schon im ersten Kolben vollständig absorbirt, wobei der Kolbeninhalt ohne äussere Erwärmung siedend heiss bleibt.

Ist aber das Acettoluid im ersten Kolben völlig in Chloracettoluid umgewandelt, so geht die Hauptmasse des Chlors unverändert durch und wird im zweiten Kolben aufgenommen, was sich auch in einer starken Temperaturerhöhung desselben zeigt. Nun entfernt man den ersten Kolben, um eine weitere Einwirkung des Chlors auf das gebildete Monochloracettoluid, welche übrigens nicht leicht stattzufinden scheint, zu verhindern u. s. f. Beim Erkalten erstarrt der Kolbeninhalt rasch zu einer krystallinischen Masse von o-Chloracet-p-toluid.

Zur Darstellung von o-Chlor-p-toluidin dient direkt das Roh-

[1] Die Zeichen o- oder m- für die Stellung des Chlors sind hier naturgemäss zweideutig, je nachdem man das Toluidin als ein methylirtes Anilin oder als ein amidirtes Toluol auffasst. Da aber das Toluidin viel grössere Aehnlichkeit mit dem Anilin hat als mit dem Toluol, so wird es angebracht sein, die von Wroblewsky herrührende Bezeichnung (m-p-) aufzugeben und dieses Homologe des o-Chloranilins o-Chlor-p-toluidin zu nennen, zumal das Homologe des p-Chloranilins neuerdings von Claus und Stapelberg ganz folgerichtig als p-Chlor-o-toluidin (s. S. 427) bezeichnet worden ist.

[2] Vgl. Thiele, Liebig's Ann. 1889, **253**, 239. — Bei einiger Uebung gelingt es übrigens leicht, das Ende des Processes an dem Aufhören der rapiden Chlorabsorption zu erkennen, so dass für denjenigen, der den Verlauf der Reaction einmal kennt, die Anwendung berechneter Mengen von Chlor unnöthig wird. Dann verwendet man natürlich zweckmässiger grössere Chlorentwickelungsapparate (siehe Erdmann, Anleitung zur Darstellung chemischer Präparate, S. 69), welche den für das gute Gelingen der Operation nothwendigen, sehr kräftigen Chlorstrom andauernder und regelmässiger liefern.

produkt. Man schmilzt dasselbe durch gelindes Erwärmen, destillirt aus einer Retorte den Eisessig ab und verseift den Rückstand durch 3—4stündiges Kochen mit 20%iger roher Salzsäure am Rückflusskühler. Dann treibt man Wasserdampf durch die Lösung, um in geringer Menge entstandene gechlorte Kresole zu entfernen. Beim Erkalten scheidet sich das in Salzsäure schwer lösliche chlorwasserstoffsaure m-Chlor-p-toluidin fast vollständig als dunkel gefärbte Krystallmasse ab; in Lösung bleibt fast nur nichtchlorirtes p-Toluidin, dessen Hydrochlorat verhältnissmässig leicht löslich ist. Die Ausbeute an rohem salzsaurem o-Chlor-p-toluidin beträgt etwa 750 g aus 1 kg technischen p-Toluidins.

Das abgeschiedene rohe Salz wird zur Darstellung des freien o-Chlor-p-toluidins mit starker Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf übergetrieben. Die Base geht leicht über und wird bei dieser Operation von dem im Rückstande verbleibenden schwerflüchtigen Dichlortoluidin befreit. Das vom Wasser getrennte Oel wird mit Aetzkali getrocknet und fractionirt. Die Hauptmasse geht bei 218—225° über; Vorlauf und Rückstand sind gering. Die Ausbeute an destillirter, innerhalb sieben Grad siedender Base beträgt über 400 g aus je 1 kg technischen Paratoluidins.

Die so erhaltene Base ist bereits sehr rein. Wandelt man sie in ihr prächtig krystallisirendes, schwer lösliches Nitrat um und scheidet sie durch Kochen des Salzes mit Natronlauge wieder ab, so geht sie bei nochmaliger Destillation der Hauptmenge nach bei 223—224° über.

Vorgang.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\NH.C_2H_3O\end{matrix} + 2\,Cl = C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_3\\-Cl\\\diagdown NH.C_2H_3O\end{matrix} + HCl.$$

Das als Zwischenprodukt auftretende o-Chloracet-p-toluid krystallisirt aus Alkohol sowie aus Chloroform-Ligroïn in hübschen Nadeln, über deren Schmelzpunkt die Angaben der Litteratur sehr von einander abweichen:

Wroblewsky	Lellmann u. Klotz	Erdmann	Lellmann
98°	114—115°	111—112°	118°

Vielleicht rührt diese Verschiedenheit der Angaben davon her, dass das direkte Chlorirungsprodukt des p-Acettoluids Acetyltolylchlorstickstoff $CH_3.C_6H_4.NCl.COCH_3$ ist, welcher erst allmählich in m-Chlor-p-acettoluid übergeht.

Die Abspaltung der Essigsäure aus dem Acettoluid wird sehr glatt und leicht durch Salzsäure bewirkt.

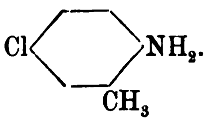
Prüfung.

o-Chlor-p-toluidin bildet ein wasserhelles, an Luft und Licht sich leicht etwas färbendes Oel vom Siedepunkt 223—224°, das beim

Abkühlen in glänzenden, schneeweissen Blättchen erstarrt. Die so gereinigte Base schmilzt bei etwa + 7°. Das spec. Gew. ist 1,151 bei 20°.

---

p-Chlor-o-toluidin, $C_7H_8NCl = 141,2$.



Litteratur: Beilstein u. Kuhlberg, Liebig's Ann. 1871, **158**, 337; Engelbrecht, Berichte 1874, **7**, 797; Goldschmidt u. Hönig, Berichte 1886, **19**, 2440; Claus u. Stapelberg, Liebig's Ann. 1893, **274**, 287.

Ausgangsmaterialien: p-Chloracet-o-toluid (S. 441); Kalihydrat; käuflicher absoluter Alkohol.

Darstellung.

80 g Chloracettoluid werden mit 110 g Kalihydrat, 100 ccm Wasser und 250 ccm absolutem Alkohol in einer Flasche von Schwarzblech am Rückflusskühler 8—10 Stunden lang gekocht.

Nach dem Erkalten wird mit Aether aufgenommen, der Aether verdunstet und das zurückbleibende Oel fractionirt. Hierbei wird das p-Chlor-o-toluidin als farbloses Oel, das bei 246° siedet, gewonnen.

Vorgang.

Die Verseifung des p-Chloracet-o-toluids kann mit Mineralsäuren oder Alkalien bewirkt werden. Claus und Stapelberg geben in diesem Falle dem alkoholischen Kali den Vorzug; bei anderen ähnlichen Verbindungen gelangt man jedoch mit Salzsäure schneller und bequemer zum Ziel.

Prüfung.

p-Chlor-o-toluidin bilde ein farbloses Oel von basischem Geruch, welches bei 246° siedet und bei niederer Temperatur zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt. Letztere schmilzt nach Claus bei 16°, nach Engelbrecht bei 18°.

Monoäthylanilin, $C_8H_{11}N = 120{,}8$.

$C_6H_5.NH.C_2H_5$.

Litteratur: Hofmann, Liebig's Ann. 1850, **74**, 128; Elsbach, Berichte 1882, **15**, 690; Piutti, Liebig's Ann. 1885, **227**, 182; Pictet, Berichte 1887, **20**, 3422; Schloemann, Berichte 1893, **26**, 1020.

Die Reinigung des Aethylanilins auf dem Umwege durch das Nitrosamin wird vielleicht dadurch entbehrlich werden, dass man das als Verunreinigung vorhandene Anilin nach Schloemann in Form des metaphosphorsauren Salzes abscheidet.

Ausgangsmaterialien: Anilin; Bromäthyl (S. 37).

Requisiten: Eis; ein Apparat zur Destillation mit Wasserdampf.

Darstellung.

Man erhält in einem Kolben am Rückflusskühler 100 g Anilin mit 130 g Bromäthyl 1—2 Stunden lang in gelindem Sieden. Die Mischung erstarrt fast vollständig; man löst in Wasser und verjagt die geringe Menge von unverändertem Bromäthyl durch Kochen. Dann übersättigt man mit etwa 300 ccm 20%iger Natronlauge, trennt die ausgeschiedenen Basen im Scheidetrichter ab und entzieht der wässerigen Lösung den Rest durch einmalige Extraction mit Aether. Das beim Verdampfen des Aethers hinterbleibende Oel, welches neben Monoäthylanilin noch etwas unverändertes Anilin und etwas Diäthylanilin enthält, wird in einem Gemisch von 200 ccm rauchender Salzsäure und 1 l Wasser gelöst, mit Eis abgekühlt und etwa 60 g Natriumnitrit zugesetzt. Dabei scheidet sich Aethylphenylnitrosoamin als dunkles Oel ab, das man, wie oben, mit Hülfe von etwas Aether sammelt. Das nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibende Oel wird in eine Lösung von 350 g Zinnchlorür in 400 ccm concentrirter Salzsäure eingetragen. Die Reduction erfolgt unter ziemlich starker Erwärmung, die man durch Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser mässigen muss. Die salzsaure Lösung wird mit Natronlauge übersättigt und das ausgeschiedene Monoäthylanilin mit Wasserdampf abdestillirt. Dem wässerigen Destillat entzieht man die Base mit Aether, trocknet den ätherischen Auszug über Aetzkali und destillirt. Die Ausbeute beträgt 40—50 g.

Vorgang.

$$C_6H_5NH_2 + C_2H_5Br = C_6H_5\text{-}NH\text{-}C_2H_5.HBr.$$

Aethylanilin giebt bei der Behandlung mit salpetriger Säure Aethylphenylnitrosamin

$$C_6H_5\text{-}NH\text{-}C_2H_5 + HO\text{-}NO = \underset{\text{Aethylphenylnitrosamin}}{C_6H_5\text{-}\underset{\substack{|\\ NO}}{N}\text{-}C_2H_5} + H_2O,$$

welches sich bei der Reduction in Aethylanilin zurückverwandelt:

$$\underset{\displaystyle NO}{C_6H_5\text{-}\overset{}{\underset{|}{N}}\text{-}C_2H_5} + 6H = C_6H_5\text{-}NH\text{-}C_2H_5 + NH_3 + H_2O.$$

Das unverändert gebliebene Anilin geht durch salpetrige Säure in salzsaurer Lösung in Diazobenzolchlorid über

$$C_6H_5NH_2 + NaNO_2 + 2HCl = C_6H_5\text{-}N{=}N\text{-}Cl + NaCl + 2H_2O$$

und das als Nebenprodukt auftretende Diäthylanilin reagirt mit salpetriger Säure unter Bildung von Nitrosodiäthylanilin

$$C_6H_5\text{-}N(C_2H_5)_2 + HO.NO = NO.C_6H_4.N(C_2H_5)_2 + H_2O.$$

Prüfung.

Aethylanilin bilde eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die genau bei 240° siede und bei 18° das spec. Gew. 0,954 zeige. Mit Chlorkalklösung darf das Aethylanilin keine Farbenreaction geben. Seine Salze sind alle leicht löslich und aus wässeriger Lösung nicht krystallinisch zu erhalten.

Löse 5 g Aethylanilin in 10 ccm Aether und gieb einen Tropfen einer frisch bereiteten Metaphosphorsäurelösung (12,5 g Phosphorsäureanhydrid in 100 ccm Wasser) hinzu: beim Umschütteln darf kein Niederschlag entstehen (Anilinmetaphosphat).

Bezüglich der Prüfung auf Diäthylanilin und der Gehaltsbestimmung vgl. bei Methylanilin (S. 419).

---

p-Nitrosodimethylanilin, $C_8H_{10}N_2O = 149,7$.

$$NO\text{-}C_6H_4\text{-}N(CH_3)_2.$$

Litteratur: Baeyer u. Caro, Berichte 1874, **7**, 810, 963; Schraube, Berichte 1875, **8**, 620; Wurster, Berichte 1879, **12**, 523; Meldola, Journ. of chem. Soc. 1881, **39**, 37.

Ausgangsmaterialien: Dimethylanilin, Natriumnitrit.

Darstellung.

500 g Dimethylanilin werden in 2½ l roher Salzsäure unter Zugabe von 3 l Wasser aufgelöst und die erkaltete Lösung mit 2 kg zerstossenem Eis versetzt. In die auf 0° abgekühlte Flüssigkeit, welche reichlich überschüssiges Eis enthalten muss, lässt man eine Lösung von 350 g Natriumnitrit in 1 l Wasser im dünnen Strahle unter gutem Umrühren einlaufen. Schon während der Zugabe des Nitrits scheidet sich das salzsaure Salz der Nitrosoverbindung in

gelben Nadeln ab. Zur Vervollständigung der Krystallisation lässt man etwa eine Stunde stehen, bringt dann die Krystalle auf ein Colirtuch, lässt abtropfen, wäscht mit verdünnter Salzsäure oder salzsäurehaltigem Alkohol nach und presst die Salzmasse ab. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser lässt sich das Salz leicht reinigen.

Zur Darstellung der freien Base wird das Hydrochlorat in Wasser suspendirt, mit der berechneten Menge Natronlauge in der Kälte zersetzt und die abgeschiedene Base nach dem Trocknen aus Benzol unter Zusatz von Petroleumäther umkrystallisirt.

Vorgang.

$$NO.OH + C_6H_5\text{-}N(CH_3)_2 = NO\text{-}C_6H_4\text{-}N(CH_3)_2 + H_2O.$$

Prüfung.

Nitrosodimethylanilin krystallisirt aus Aether in grossen grünen Blättern vom Schmelzpunkt 85 °. Mit Säuren bildet es gut krystallisirende, meist schwer lösliche Salze, auch die Salze mit Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure sind schwer löslich und krystallisiren gut. Die Lösung des salzsauren Salzes wird durch Zinn oder Zink rasch entfärbt (Bildung von Paraamidodimethylanilin). Beim Kochen mit Natronlauge entwickelt sich Dimethylamin, gleichzeitig färbt sich die alkalische Lösung dunkelroth durch Bildung von Nitrosophenol.

---

p-Nitrosodiäthylanilin, $C_{10}H_{14}N_2O = 177{,}7$.

$$NO\text{-}C_6H_4\text{-}N(C_2H_5)_2.$$

Litteratur: Kopp, Berichte 1875, 8, 621; Lippmann u. Fleissner, Berichte 1883, **16**, 1422.

Da das Hydrochlorat des Nitrosodiäthylanilins viel leichter löslich ist als das entsprechende Salz des Nitrosodimethylanilins, krystallisirt es nur dann einigermaassen vollständig aus, wenn man bei Winterkälte und in sehr concentrirter Lösung arbeitet. Es empfiehlt sich daher, direkt durch Natronlauge die freie Base abzuscheiden, die dann leicht in jedes gewünschte Salz übergeführt werden kann.

Ausgangsmaterialien: Diäthylanilin, Natriumnitrit.

Darstellung.

500 g Diäthylanilin werden in 2 ½ l roher Salzsäure unter Zugabe von 3 l Wasser aufgelöst und die erkaltete Lösung mit 2 kg zerstossenem Eis versetzt. In die auf 0 ° abgekühlte Flüssigkeit, welche reichlich überschüssiges Eis enthalten muss, lässt man eine Lösung von 285 g Natriumnitrit in 1 l Wasser in dünnem Strahle

unter gutem Umrühren einlaufen. Nach völliger Zugabe des Nitrits scheidet sich das salzsaure Salz der Nitrosoverbindung allmählich in gelben Nadeln ab. Ohne Rücksicht auf diese unvollständige Abscheidung versetzt man die eiskalte und durch weiteres Eintragen von Eis kalt gehaltene Lösung unter Umrühren mit etwa 3 l 20%iger Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaction, wobei die Nitrosoverbindung als grüne, voluminöse Krystallmasse ausfällt. Man krystallisirt die Base zur Reinigung aus Aether um oder führt sie durch die berechnete Menge Salzsäure (100 ccm concentrirte Säure entsprechen 170 g Nitrosodiäthylanilin) in das gut krystallisirende Hydrochlorat über, welches zur Reinigung mit wenig salzsäurehaltigem Alkohol gewaschen wird.

Vorgang.

$$NO.OH + C_6H_5\text{-}N(C_2H_5)_2 = NO\text{-}C_6H_4\text{-}N(C_2H_5)_2 + H_2O.$$

Prüfung.

Nitrosodiäthylanilin krystallisirt aus Aether in grossen grünen Prismen vom Schmelzpunkt 84°. In Wasser ist es schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol und Aether. Mit Säuren bildet es gut krystallisirende Salze, die jedoch leichter löslich sind als die Salze des Nitrosodimethylanilins. Die Lösung des salzsauren Salzes wird durch Reductionsmittel rasch entfärbt (Bildung von Paraamidodiäthylanilin). Beim Kochen mit Natronlauge entwickelt sich Diäthylamin (S. 413), gleichzeitig färbt sich die alkalische Lösung dunkelroth durch Bildung von Nitrosophenol (S. 383).

Nitrosodiphenylamin, $C_{12}H_{10}N_2O = 197,6$.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > N\text{-}NO.$$

Litteratur: Witt, Berichte 1875, **8**, 855; E. Fischer, Liebig's Ann. 1878, **190**, 174.

Ausgangsmaterialien: Diphenylamin, Alkohol, Salzsäure, Natriumnitrit.

Darstellung.

Zu einer gut gekühlten Lösung von 40 g käuflichem Diphenylamin in 200 g Alkohol und 30 g Salzsäure (spec. Gew. 1,19) werden allmählich 35 g salpetrigsaures Natron (28% N_2O_3 enthaltend) in concentrirter wässeriger Lösung (2:3) unter gutem Umschütteln eingetragen. Die Flüssigkeit färbt sich anfangs dunkelgrün, gegen Ende der Operation meist dunkelbraun und scheidet neben Chlor-

natrium reichliche Mengen des Nitrosamins in blätterigen Krystallen ab. Durch starke Abkühlung und vorsichtigen Zusatz von wenig Wasser wird auch der Rest des letzteren ziemlich vollständig ausgefällt, während die dunkelgefärbten, öligen, vorzüglich von Verunreinigungen des Diphenylamins herstammenden Nebenprodukte grösstentheils in Lösung bleiben. Durch Abfiltriren und Auswaschen mit kleinen Mengen Alkohol erhält man eine hellgelbe Krystallmasse, welche nach Entfernung des beigemengten Kochsalzes durch Waschen mit Wasser aus fast reinem Nitrosamin besteht. Zur vollständigen Reinigung des Rohprodukts genügt einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn (Siedepunkt 70°—100°), worin dasselbe in der Wärme ausserordentlich leicht, in der Kälte sehr schwer löslich ist. Die Ausbeute an Diphenylnitrosamin beträgt 85—90% der von der Theorie verlangten Menge.

Vorgang.

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>NH + HNO_2 = (C_6H_5)_2N.NO + H_2O.$$

Prüfung.

Diphenylnitrosamin bilde blassgelbe, vierseitige Tafeln vom Schmelzpunkt 66,5°. Dieselben sind schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, sehr leicht in warmem Benzol. Geht durch Reduction in Diphenylhydrazin über (siehe unten).

Hexanitrodiphenylamin, $C_{12}H_5N_7O_{12} = 424,2$.

$$NH\!\!<\!\!\begin{matrix}C_6H_2(NO_2)_3\\C_6H_2(NO_2)_3\end{matrix}.$$

Synonyma: p-Dipikrylamin, Aurantia, Kaisergelb.

Litteratur: Austen, Berichte 1874, **7**, 1250; Gnehm, Berichte 1874, **7**, 1399; 1876, **9**, 1245; Mertens, Berichte 1878, **11**, 845.

Ausgangsmaterial: Diphenylamin.

Darstellung.

50 g Diphenylamin werden in 500 g Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. gelöst. Die erkaltete Lösung wird dann in dünnem Strahl in 500 g gut gekühlte Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. mit der Vorsicht eingetragen, dass die Temperatur + 10° nicht übersteigt.

Hierbei ist es erforderlich, dass die Salpetersäure beständig umgerührt wird, da sonst eine Entzündung der an die Oberfläche steigenden harzähnlichen Massen stattfinden kann.

Sobald Alles eingetragen ist, wird die Mischung langsam auf dem Wasserbad erwärmt und dann bis zum Aufhören der lebhaften Untersalpetersäureentwickelung erhitzt. Nach dem Erkalten giebt man die Flüssigkeit in 6—8 l Wasser, sammelt den sich sofort ausscheidenden hellgelben, feinpulverigen Niederschlag und wäscht ihn mit Wasser aus. Das bei 60—70° getrocknete Produkt, dessen Gewicht 159 % von dem des Diphenylamins beträgt, hält hartnäckig Spuren von Säure zurück, welche nur durch Behandeln mit Alkohol oder durch Umkrystallisiren aus Eisessig entfernt werden können.

Will man dagegen das Ammoniaksalz (Aurantia) herstellen, so ist eine weitere Reinigung nicht nothwendig. Die Ueberführung in diese Ammoniakverbindung wird am einfachsten in der Art vorgenommen, dass ein mit Ammoniakgas gesättigter Luftstrom so lange über das in einer Trommel rotirende trockene Produkt geleitet wird, bis sich eine Probe desselben in heissem Wasser völlig auflöst.

Vorgang.

$$NH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5} + 6\,HNO_3 = NH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_2(NO_2)_3}{C_6H_2(NO_2)_3} + 6\,H_2O.$$

Prüfung.

Hexanitrodiphenylamin bilde hellgelbe Prismen, welche unter Zersetzung bei 238° schmelzen. Dieselben sind fast unlöslich in Wasser und Aether, lösen sich aber leicht in ätzenden und in kohlensauren Alkalien; schon das Rohprodukt ist klar in Alkali löslich. Die Salze des Hexanitrodiphenylamins finden als Farbstoffe Verwendung, namentlich das Ammoniaksalz $N\begin{cases} C_6H_2(NO_2)_3 \\ C_6H_2(NO_2)_3 \\ NH_4 \end{cases}$ unter den Namen Aurantia oder Kaisergelb.

Aurantia bildet rothbraune Krystalle, die sich in Wasser mit orangegelber Farbe lösen. Auf dem Platinblech erhitzt verbrennt es unter Verknistern oder Verpuffen. Die wässerige Lösung färbt Wolle und Seide orange.

Benzylanilin, $C_{13}H_{13}N = 182{,}6$.

$C_6H_5\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5$.

Synonymon: Phenylbenzylamin.

Litteratur: Fleischer, Liebig's Ann. 1866, **138**, 225; Bernthsen u. Trompetter, Berichte 1878, **11**, 1760.

Ausgangsmaterialien: Benzylchlorid, Anilin.

Darstellung.

In einem eisernen Verschlussrohr werden 90 ccm Benzylchlorid mit 74 ccm Anilin und 35 g fein gepulvertem gebranntem Marmor 24 Stunden lang auf 160° erhitzt.

Beim Oeffnen des Rohrs zeigt sich kein Druck. Der Rohrinhalt wird mit Wasser herausgespült, das sich abscheidende Oel gewaschen, mit Aetzkali getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen.

Zuerst geht noch etwas Anilin über, dann steigt das Thermometer über 300° und die Destillation muss jetzt, um eine Zersetzung der Substanz zu verhüten, im Vacuum zu Ende geführt werden. Bei 50 mm Druck destillirt die grösste Menge zwischen 200° und 220° über, während in der Retorte nur ein geringer theerartiger Rückstand bleibt.

Das zwischen 200° und 220° Uebergegangene wird einer niedrigen Temperatur ausgesetzt und erstarrt dann fast vollständig zu Krystallen, welche man durch Pressen zwischen Filtrirpapier vom anhängenden Oel befreit und zur weiteren Reinigung wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt.

Vorgang.

$$C_6H_5\text{-}CH_2Cl + H_2NC_6H_5 = C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}C_6H_5 + HCl.$$

Die frei werdende Salzsäure wird durch den Aetzkalk gebunden; ohne einen derartigen basischen Zusatz würde man die doppelte Menge Anilin gebrauchen.

Prüfung.

Benzylanilin krystallisire aus Weingeist in vierseitigen Prismen und schmelze bei 32°.

Löse 1 g Benzylanilin in 5 ccm Alkohol und gieb hierzu 2 ccm concentrirte Salzsäure. Es bildet sich das salzsaure Salz $C_{13}H_{13}N\,HCl$, welches in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 197° krystallisirt.

III. Säureamide, Anilide, Imide.

Succinimid, $C_4H_5O_2N = 98{,}8$.

$$\begin{matrix} CH_2.CO \\ | \\ CH_2.CO \end{matrix}\!\!\Big>NH.$$

Synonyma: Bernsteinsäureimid (Butanimid).

Litteratur: D'Arcet, Liebig's Ann. 1835, **16**, 215; Fehling, Liebig's Ann. 1844, **49**, 196; Bunge, Liebig's Ann. 1870, Suppl.-Band **7**, 118; Erlenmeyer, Zeitschr. f. Chem. **1869**, 174.

Ausgangsmaterialien: Bernsteinsäureanhydrid, Ammoniakgas, Aceton.

Requisiten: Apparat zur Entwickelung von Ammoniak.

Darstellung.

100 g Bernsteinsäureanhydrid werden in einer Retorte von 300 ccm Inhalt zum Schmelzen erhitzt und dann mit trockenem Ammoniakgas gesättigt. Wenn das Ammoniakgas nicht mehr absorbirt wird, destillirt man den Retorteninhalt möglichst rasch auf freier Flamme in eine mit Pappdeckel versehene Porcellanschale über und krystallisirt das Destillat aus wasserfreiem Aceton um.

Vorgang.

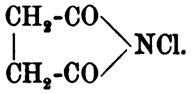
$$\begin{matrix} CH_2\text{-}CO \\ | \\ CH_2\text{-}CO \end{matrix}\!\!\Big>O + NH_3 = \begin{matrix} CH_2\text{-}CO \\ | \\ CH_2\text{-}CO \end{matrix}\!\!\Big>NH + H_2O.$$

Prüfung.

Succinimid bilde rhombische Octaëder, welche bei 125—126° schmelzen und bei 287—288° sieden. Es löst sich reichlich in

Wasser und leicht in Alkohol auf. Liefert bei der Destillation über Zinkstaub Pyrrol C_4H_5N. Bei der Behandlung mit Chlorkalklösung geht der Succinimid in Succinchlorimid $C_4H_4O_2.NCl$ über (s. folgendes Präparat).

Succinchlorimid, $C_4H_4O_2NCl = 133,2$.



Litteratur: G. Bender, Berichte 1886, **19**, 2272; Seliwanow, Berichte 1892, **25**, 3618.

Ausgangsmaterialien: Succinimid, Essigsäure (50 %), Lösung von unterchlorigsaurem Natrium.

Darstellung.

10 g Succinimid werden in möglichst wenig 50%iger Essigsäure gelöst, die Lösung auf 0^0 abgekühlt und eine kalte, concentrirte Lösung von unterchlorigsaurem Natrium im dünnen Strahl unter Umschütteln zugegeben, so lange der entstehende Niederschlag sich noch vermehrt. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen und aus siedendem Benzol umkrystallisirt.

Vorgang.

$$(CH_2CO)_2NH + HOCl = (CH_2CO)_2NCl + H_2O.$$

Prüfung.

Grosse, farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 148^0. Macht aus Jodkaliumlösung Jod frei und spaltet sich beim Erwärmen mit Wasser in Succinimid und unterchlorige Säure. Lässt sich mit essigsaurer Jodkaliumlösung und Thiosulfat titrimetrisch bestimmen (Seliwanow).

Acetanilid, $C_8H_9ON = 134,7$.

$$C_6H_5NH.C_2H_3O.$$

Synonymon: Antifebrin.

Litteratur: Gerhardt, Liebig's Ann. 1853, **87**, 164; Williams, Liebig's Ann. 1864, **131**, 288.

Ausgangsmaterialien: Anilin, Eisessig.

Requisiten: Eine mit Lehm beschlagene Retorte.

Der in fast allen Litteraturangaben empfohlene grosse Ueberschuss an Eisessig erleichtert die Reaction durchaus nicht und kann ohne Beeinträchtigung der Ausbeute erheblich herabgesetzt werden.

Darstellung.

In einer mit Lehm beschlagenen tubulirten Retorte von ca. 1 l Inhalt werden 250 ccm Anilin mit 250 ccm Eisessig gemischt und diese Mischung am Rückflusskühler auf einem Volhard'schen Gasofen 8 Stunden zum Sieden erhitzt. Nun bringt man in den Tubus der Retorte ein Thermometer und destillirt nach Entfernung des Kühlers das entstandene Wasser und die überschüssige Essigsäure langsam ab. Wenn keine Essigsäure mehr übergeht und das Thermometer rasch zu steigen anfängt, erhitzt man stärker und umspült den Hals der Retorte mit der Flamme eines grossen Bunsenbrenners oder Dessauerbrenners um die darin enthaltenen Wasser- und Säuretropfen zu verflüchtigen. Das nunmehr beim Erkalten erstarrende Destillat fängt man in Porcellanschalen auf und zwar die ersten Cubikcentimeter, welche noch nach Essigsäure riechen, gesondert.

Die Hauptportion geht innerhalb 5 Graden über; man destillirt so rasch, als es das Wallen des Retorteninhaltes gestattet und schützt sich vor dem übrigens geringen Verlust, welcher durch Verdunsten des heissen Acetanilids eintreten könnte dadurch, dass man die Porcellanschale mit einer passend zugeschnittenen Pappscheibe bedeckt. Man erhält als Destillat ein fast farbloses Oel, welches beim Erkalten sehr schön krystallinisch erstarrt. Den Rest in der Retorte, der meist stark gefärbt ist, giesst man noch heiss in eine Schale von Eisen oder Nickel aus und krystallisirt ihn aus viel kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle um.

Die Ausbeute beträgt 80% der Theorie.

Vorgang.

$$C_6H_5NH_2 + CH_3.COOH = C_6H_5NH.C_2H_3O + H_2O.$$

Es empfiehlt sich nicht, das Acetanilid bis auf den letzten Tropfen abzudestilliren, da sonst durch Ueberhitzung Zersetzung eintritt. Auch ist der Rückstand bis auf etwas in Wasser sehr schwerlösliche gefärbte Materie rein, während dem vor 300° aufgefangenen geringen Vorlauf etwas essigsaures Anilin beigemengt ist.

Prüfung.

Acetanilid bilde farblose rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 112° und siede unzersetzt bei 295° (755 mm Druck). Es ist löslich in 189 Theilen Wasser von 6°, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sein spec. Gew. beträgt bei 4° 1,2105.

Erhitze in einer Porcellanschale 5 g Acetanilid längere Zeit mit 5 g trockenem Chlorzink. Es bildet sich Flavanilin $C_{16}H_{14}N_2$, ein gelber Farbstoff mit schön moosgrüner Fluorescenz, der durch

Erwärmen mit stark verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht werden kann.

Koche 0,1 g Acetanilid mit 1 ccm concentrirter Salzsäure eine Minute lang. Hierdurch entsteht eine klare Lösung, welche nach Zusatz von 3 ccm Wasser und 1 Tropfen verflüssigter Carbolsäure durch Chlorkalklösung (1:10) zwiebelroth getrübt und nach darauffolgender Uebersättigung mit Ammoniak indigblau gefärbt wird (Indophenolreaction).

Löse 1 g Acetanilid in 30 ccm kochendem Wasser. Es muss eine farblose, klare, geruchlose Flüssigkeit entstehen. Bei dieser Prüfung wird ein Gehalt an freiem Anilin durch den Geruch erkannt.

Paranitroacetanilid, $C_8H_8N_2O_3 = 179,7$.

$NO_2.C_6H_4.NHC_2H_3O$.

Synonymon: Acet-p-nitranilid.

Litteratur: Beilstein u. Kurbatow, Liebig's Ann. 1870, **197**, 83; Körner, Gazetta chimica **1874**, 305; Jahresber. **1875**, 344; Grethen, Berichte 1876, **9**, 775; Arzruni, Jahresber. **1877**, 684; Nölting u. Collin, Berichte 1884, **17**, 262.

Ausgangsmaterialien: Acetanilid; Eisessig.

Requisiten: Kältemischung aus Kochsalz und Eis.

Darstellung.

1 kg Acetanilid wird in 1 l Eisessig in der Hitze gelöst. Nachdem sich die Lösung auf 40° abgekühlt hat, giesst man sie in 2 l concentrirter Schwefelsäure, welche sich in einem grossen Kolben befindet. Der Kolben wird durch eine Kältemischung von Kochsalz und Eis gekühlt. Zu dieser Mischung lässt man langsam unter Umrühren 405 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,478 einlaufen. Das Nitrirungsprodukt lässt man einige Zeit stehen und giesst es dann in viel Eiswasser, worauf sich das p-Nitroacetanilid in hellgelben Flocken abscheidet. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das p-Nitroacetanilid in Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 200° liegt. In diesem Zustande ist das Präparat zur weiteren Verarbeitung rein genug.

Die Ausbeute beträgt etwa 950 g.

Vorgang.

$$CH_3CO.NHC_6H_5 + HNO_3 = CH_3CO.NH.C_6H_4.NO_2 + H_2O.$$

Da sich Acetanilid, besonders destillirtes, nur schwierig in

kalter concentrirter Schwefelsäure auflöst, so benutzt man zur Lösung Eisessig.

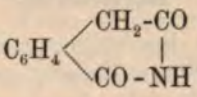
Giesst man die schwefelsaure Lösung des Nitroacetanilids in nur wenig Eiswasser, so scheidet sich zuerst eine weisse Verbindung von Schwefelsäure mit Nitroacetanilid ab, die durch mehr Wasser sogleich in Schwefelsäure und das gelbliche Nitroacetanilid zerlegt wird.

Prüfung.

Das Para-Nitroacetanilid bilde gelbliche rhombische Prismen vom Schmelzpunkt 207°.

Durch Verseifen des Nitroacetanilids mit mässig concentrirter Salzsäure erhält man Para-Nitranilin (S. 418), durch Reduction p-Amidoacetanilid.

Homo-o-phtalimid, $C_9H_7NO_2 = 160,7$.



Litteratur: Gabriel, Berichte 1886, **19**, 1654, 2354; 1887, **20**, 1203.

Ausgangsmaterial: Homo-o-phtalsäure.

Darstellung.

100 g Homo-o-phtalsäure werden in überschüssigem Ammoniak gelöst und die Lösung zuerst auf dem Wasserbade eingeengt, dann bei höherer Temperatur eingetrocknet. Die so entstandene Salzmasse wird über offenem Feuer so lange erhitzt als Wasser und Ammoniak entweichen. Die entstandene gelbe Schmelze destillirt man im luftverdünnten Raume und krystallisirt das Destillat aus Alkohol oder Eisessig um.

Vorgang.

Durch das Lösen der Homo-o-phtalsäure in Ammoniak entsteht das Ammoniaksalz der Homo-o-phtalsäure, welches beim Erhitzen unter Wasser- und Ammoniak-Abspaltung in Homo-o-phtalimid übergeht.

Prüfung.

Homo-o-phtalimid bilde aus Eisessig kurze Nadeln vom Schmelzpunkt 233°. Es ist schwer löslich in siedendem Alkohol; in verdünnter Natronlauge löst es sich leicht mit grünlicher Fluorescenz.

Löse 0,23 g metallisches Natrium in 10 ccm Alkohol und giesse

die Lösung in eine solche von 1,7 g Homophtalimid in 90 ccm Alkohol. Es entsteht ein gelbes Krystallpulver von Homo-o-phtalimidnatrium von der Zusammensetzung $C_9H_6NO_2Na$.

Bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid verwandelt sich das Homo-o-phtalimid in Isochinolinderivate (vgl. unten bei Dichlorisochinolin).

Acet-Orthotoluid, $C_9H_{11}NO = 148,7$.

$CH_3 . C_6H_4 . NHC_2H_3O$.

Litteratur: Beilstein u. Kuhlberg, Liebig's Ann. 1870, **156**, 77; Lehmann, Jahresber. **1882**, 369.

Ausgangsmaterialien: Käufliches o-Toluidin (frei von Para-Toluidin); Eisessig.

Darstellung.

In einer mit Lehm beschlagenen tubulirten Retorte werden 400 ccm o-Toluidin mit 300 ccm Eisessig gemischt und diese Mischung am Rückflusskühler 10 Stunden lang auf einem Volhard'schen Gasofen zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reaction befestigt man in dem Tubus der Retorte ein Thermometer, entfernt den Kühler und destillirt das bei der Reaction entstandene Wasser und die überschüssige Essigsäure langsam ab. Beim höheren Erhitzen geht zwischen 294—299° das o-Acettoluid über, welches man in der bei Acetanilid (S. 436) beschriebenen Weise auffängt.

Den Rest in der Retorte giesst man noch heiss aus und krystallisirt ihn aus viel heissem Wasser um.

Vorgang.

$$CH_3C_6H_4NH_2 + COOH.CH_3 = CH_3.C_6H_4NHC_2H_3O + H_2O.$$

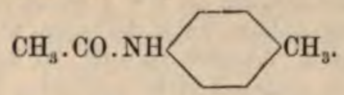
Prüfung.

Acet-o-toluid bilde lange Nadeln vom Schmelzpunkt 107° und siede bei 296°.

1000 Theile Wasser von 19° lösen 8,6 Theile o-Acettoluid.

Orthoacettoluid wirkt schwächer antifebril als Acetanilid und ist giftig.

Acet-Paratoluid, $C_9H_{11}NO = 148,7$.



Litteratur: Riche u. Bérard, Liebig's Ann. 1864, **129**, 77; Städeler u. Arndt, Jahresber. **1864**, 426; Hübner u. Wallach, Liebig's Ann. 1870, **154**, 302; Beilstein u. Kuhlberg, Liebig's Ann. 1870, **156**, 74; Erdmann, Berichte 1891, **24**, 2767.

Ausgangsmaterialien: p-Toluidin; Eisessig.

Darstellung.

In einer mit Rückflusskühler versehenen beschlagenen Retorte erhitzt man 1 kg p-Toluidin mit 750 ccm Eisessig 12 Stunden lang zu gelindem Sieden und destillirt dann den überschüssigen Eisessig und das gebildete Wasser ab. Der Rückstand ist fast reines p-Acettoluid, welches zu weiterer Verarbeitung genügend rein ist. Will man das Acetat farblos erhalten, so giesst man den Destillationsrückstand in eine Schale, worin er beim Erkalten zu einer etwas gefärbten Krystallmasse erstarrt, und reinigt das Präparat durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser oder Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle.

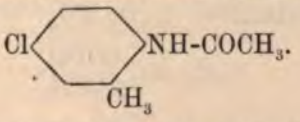
Vorgang.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix} + CH_3COOH = C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\NH.COCH_3\end{matrix} + H_2O.$$

Prüfung.

Para-Acettoluid bilde farblose monokline Krystalle oder rhombische Nadeln vom Schmelzpunkt 147°. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. 1000 Theile Wasser von 22° lösen nur 0,886 Theile p-Acettoluid; siedendes Wasser löst dagegen erhebliche Mengen der Verbindung.

Para-Chloracetorthotoluid, $C_9H_{10}ClNO = 183,1$.



Litteratur: Engelbrecht, Berichte 1874, **7**, 797; Goldschmidt u. Hörnig, Berichte 1886, **19**, 2441; Claus u. Stapelberg, Liebig's Ann. 1893, **274**, 286.

Ausgangsmaterialien: Acet-o-toluid (S. 440), Eisessig, Chlorkalklösung.

Darstellung.

50 g o-Acettoluid werden in 100 g Eisessig in der Wärme gelöst und diese Lösung sodann unter fleissigem Umschütteln mit dem doppelten Volum kalten Wassers versetzt, so dass die ganze Masse zu einem dünnen, aus feinen Nadeln gebildeten Krystallbrei erstarrt. Hierauf wird unter sorgfältiger Kühlung mit Eis und lebhaftem Rühren 1 l 15 %iger Chlorkalklösung in kleinen Portionen zugegeben und noch etwa 1/2 Stunde der Ruhe überlassen. Nach dem Filtriren und Auswaschen des Niederschlages erhält man durch Umkrystallisiren über kochendem Wasser das p-Chlor-o-acettoluid rein in schönen, seideglänzenden, farblosen Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 140°. Die Ausbeute beträgt 45 g.

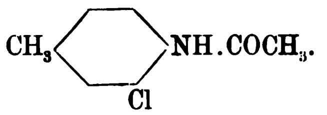
Vorgang.

$$CH_3\text{-}C_6H_4NHC_2H_3O + Cl_2 = CH_3.C_6H_3Cl.NHC_2H_3O + HCl.$$

Prüfung.

Para-Chloracetorthotoluid bilde aus kochendem Wasser umkrystallisirt seidenglänzende, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 140°.

Ortho-Chloracetparatoluid, $C_9H_{10}ClNO = 183,1.$



Vergleiche bei Ortho-Chlorparatoluidin (S. 425).

Diacetanilid, $C_{10}H_{11}NO_2 = 176,6.$

$$C_6H_5.N{<}{}^{COCH_3}_{COCH_3}.$$

Litteratur: Percy Kay, Berichte 1893, 26, 2851, 2853; Bistrycki u. Ulffers, Berichte 1894, 27, 91; Ulffers u. v. Janson, Berichte 1894, 27, 93.

Ausgangsmaterialien: Acetanilid, Acetylchlorid.

Darstellung.

100 g Acetanilid werden in einem Kolben mit grossem Rückflusskühler und Tropftrichter im Oelbad auf 180° erhitzt. Der Tropftrichter ist mit einer feinen Spitze versehen, welche dicht über der Oberfläche des geschmolzenen Acetanilids mündet. Nachdem das Anilid geschmolzen ist und die Temperatur 180° angenommen hat, lässt man allmählich im Laufe von 2 Stunden 100 ccm Acetylchlorid zutropfen. Dann erhitzt man noch 1 Stunde lang, lässt dann erkalten, destillirt das unveränderte Acetylchlorid aus dem Wasserbade ab und rectificirt das rohe, ölförmige Diacetanilid aus einem einfachen Fractionskölbchen ohne Siedeaufsatz zweimal im Vacuum unter Zusatz von etwas Bimstein. Vortheilhaft bedient man sich zur Vermeidung des Stossens eines Fractionirkolbens mit Einschmelzglas nach Gerhardt (vgl. S. 15). Reines, beim Erkalten zu niedrig schmelzenden grossen Krystallen erstarrendes Diacetanilid ist dasjenige, was bei einem Druck von

11 mm	bei	142°	siedet,
16 mm	„	150–151°	„
30 mm	„	166—167°	„
100 mm	„	199—200°	„

Das in der Kälte erstarrende Produkt wird bei Winterkälte abgepresst und aus wenig Ligroïn umkrystallisirt.

Vorgang.

$$C_6H_5.NH.COCH_3 + ClCOCH_3 = C_6H_5N\!<\!\begin{matrix}COCH_3\\COCH_3\end{matrix} + HCl.$$

Beim Fractioniren bleibt das etwa 26—28° höher siedende Acetanilid zurück, welches sich immer noch in beträchtlicher Menge in dem Rohprodukte befindet. Ein Ueberhitzen muss vermieden werden; die Anwendung eines Siedeaufsatzes verzögert die Operation zu sehr.

Prüfung.

Diacetanilid bilde grosse, farblose Tafeln vom Schmelzpunkt 37—37,5°. Es löst sich leicht in Benzol, Toluol, Ligroïn, schwer in kaltem, leichter in warmem Wasser. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzt es sich. Es schmeckt pfefferminzartig, kühlend, wirkt fieberwidrig und verursacht auf den Schleimhäuten (Zunge, Lippen) ein schwaches, vorübergehendes Gefühl von Anästhesie.

Benzanilid, $C_{13}H_{11}NO = 197,6$.

C_6H_5-NH-CO.C_6H_5.

Synonymon: Benzoylanilid.

Litteratur: Gerhardt, Liebig's Ann. 1846, **60**, 311; Lossen, Liebig's Ann. 1875, **175**, 310; Wallach u. Hoffmann, Liebig's Ann. 1877, **184**, 80; Frankland, Journ. of chem. Soc. 1880, **37**, 745; Hübner, Liebig's Ann. 1881, **208**, 291; Leuckart, Berichte 1885, **18**, 873; Beckmann, Berichte 1887, **20**, 1508.

Ausgangsmaterialien: Benzoësäure, Anilin.

Darstellung.

In einer bedeckten Porcellanschale schmilzt man ½ kg Benzoësäure, bringt von der wiedererstarrten trockenen Säure 400 g in groben Stücken in eine beschlagene Retorte von 1 l Inhalt, übergiesst sie mit 300 ccm Anilin und erhitzt 1 Stunde am Rückflusskühler auf einem Volhard'schen Gasofen. Nun entfernt man den Kühler und destillirt das gebildete Wasser auf kleinen Flammen langsam in einen vorgelegten Literkolben ab. Mit dem Wasser geht gleichzeitig Anilin über; man misst dessen Volumen, giebt ein dem übergegangenen Oel gleiches Volumen trockenen Anilins zu dem Retorteninhalt, kocht noch eine Stunde kräftig am Rückflusskühler und destillirt das gebildete Wasser wieder ab. Der flüssige Retorteninhalt wird darauf in eine Porcellanschale gegossen, nach dem Erhärten fein zerrieben und auf einem Trichter erst mit verdünnter kalter Salzsäure, dann mit Wasser, darauf mit verdünnter kalter Sodalösung und endlich wieder mit etwas Wasser gut gewaschen.

Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wird die Substanz rein erhalten.

Vorgang.

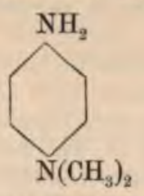
$$C_6H_5NH_2 + COOH.C_6H_5 = C_6H_5NH.COC_6H_5 + H_2O.$$

Prüfung.

Benzanilid krystallisire in Blättchen, welche nach Hübner bei 163°, nach Wallach und Hoffmann bei 160—161° schmelzen und unzersetzt destilliren. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol. Beim Kochen mit Schwefel geht es in Benzenylamidothiophenol (siehe unten) über.

IV. Diamine.

p-Amidodimethylanilin, $C_8H_{12}N_2 = 135,8$.



Litteratur: Schraube, Berichte 1875, **8**, 619; Weber, Berichte 1877, **10**, 762; Wurster, Berichte 1879, **12**, 523, 530; E. Fischer, Berichte 1883, **16**, 2235; Möhlau, Berichte 1886, **19**, 2011.

Für die Darstellung grösserer Mengen von Amidodimethylanilin kommen nur die auf Reduction des Nitrosodimethylanilins berechneten Verfahren in Betracht. Bewirkt man die Reduction mit Hülfe von Zinn (Wurster) oder besser Zinnchlorür, so gewinnt man leicht das gut krystallisirende und gut haltbare, schwer lösliche Zinndoppelsalz. Aber die Bereitung der freien Base aus diesem Salze ist keine angenehme Operation, da es nur schwer gelingt, das Zinnsalz mit Natronlauge glatt in Lösung zu bringen und ein Ausschütteln der alkalischen Masse mit Aether durch Emulsionsbildung ausserordentlich erschwert wird. Eine Zersetzung des Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff kann aber bei nur einigermaassen grösseren Mengen aus bekannten Gründen nicht in Betracht kommen.

In erster Linie dürfte sich daher die Reduction mit Zinkstaub in saurer Lösung empfehlen, obwohl dieselbe etwas mehr Aufmerksamkeit erfordert als das Verfahren mit Zinnchlorür. Der auch hier vorhandenen Neigung zur Emulsionsbildung lässt sich dadurch einigermaassen begegnen, dass man zum Ausschütteln der alkalisch gemachten Flüssigkeit Benzol statt Aether verwendet.

I. Darstellung.

Ausgangsmaterialien: Salzsaures Nitrosodimethylanilin, Zinkstaub, Benzol.

200 g 90%iger Zinkstaub werden in 500 ccm Wasser in einem irdenen Topf von 3 l Inhalt suspendirt, ½ kg gestossenes Eis zugegeben und unter Umrühren mit einem durch die Wasserturbine getriebenen Holzquirl 200 g salzsaures Nitrosodimethylanilin (siehe

S. 429) im Laufe einer Stunde eingetragen. Gleichzeitig lässt man eine Mischung von 300 ccm concentrirter Salzsäure mit 600 ccm Wasser langsam einlaufen. Nach Beendigung der Reaction wird die Lösung von dem überschüssigen Zinkstaub in einen grossen Kolben abgegossen und unter leichter Kühlung mit Eiswasser mit so viel concentrirter Natronlauge versetzt, dass das anfangs ausgeschiedene Zinkhydroxyd wieder in Lösung geht. Nun schüttelt man 2 mal mit je ½ l Benzol aus, trennt im Scheidetrichter, trocknet die Benzollösungen mit etwas festem Aetzkali und reinigt die nach dem Abdestilliren des Benzols aus dem Wasserbade ölförmig hinterbleibende Base, indem man sie einmal unter vermindertem Druck, dann nochmals unter gewöhnlichem Druck im Wasserstoffstrom fractionirt und das bei 256—258° siedende für sich auffängt. Die zu spiessigen Krystallen erstarrende Base ist so meist bereits völlig rein und weiss, kann aber noch aus Benzol unter Ligroïnzusatz umkrystallisirt werden, wobei etwaige färbende Bestandtheile zuerst ausfallen und dann die Base in asbestähnlichen langen Nadeln krystallisirt.

Da das freie p-Amidodimethylanilin sich selbst in völlig reinem, schön krystallisirtem Zustande beim Aufbewahren unter Schwarzfärbung und Entwickelung von Dimethylamin bald zersetzt, führt man die Base zweckmässig in das durch seine Schwerlöslichkeit in Aether und in Alkohol ausgezeichnete, gut haltbare neutrale Sulfat über. Hierzu dient zweckmässig die durch einmalige Destillation im Vacuum gereinigte Base, indessen kann man auch direkt das nach dem Abdestilliren des Benzols hinterbleibende Rohprodukt verwenden. Man tropft die berechnete Menge destillirter Schwefelsäure unter äusserer Kühlung in ihr 10faches Volumen trockenen Aethers ein und giebt diese trübe Lösung zu der ätherischen Lösung der Base (1 Molekül Base auf 1 Molekül Schwefelsäure). Das ausgeschiedene Sulfat wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. 70 g Base (mit 55 g Schwefelsäure) liefern 100 g Sulfat.

Vorgang.

$$(CH_3)_2N\text{-}C_6H_4\text{-}NO + 4H = (CH_3)_2N\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2 + H_2O.$$

II. Darstellung.

Ausgangsmaterialien: Salzsaures Nitrosodimethylanilin, Zinnchlorür (krystallisirt).

450 g krystallisirtes Zinnchlorür werden mit 500 ccm concentrirter Salzsäure übergossen und langsam 186 g grob gepulvertes salzsaures Nitrosodimethylanilin (s. S. 429) eingetragen. Anfangs wird nur mässig erwärmt, späterhin muss man, um das in Salzsäure und in Wasser schwer lösliche Zinndoppelsalz in Lösung zu halten, stärker erhitzen. Man lässt nun unter Umrühren das Zinndoppelsalz auskrystallisiren, filtrirt es ab und sättigt die Mutterlauge mit Salzsäuregas; man gewinnt so noch mehr Doppelsalz in oft sehr

schön ausgebildeten Krystallen. Das fein vertheilte Zinndoppelsalz wird in Natronlauge eingetragen; trifft man die richtigen Bedingungen, so löst sich alles Zinn in der alkalischen Flüssigkeit auf, die Base schwimmt als bräunliches Oel auf der warmen Lauge und kann direkt, besser nach Zusatz von Benzol, abgehoben, getrocknet und destillirt werden. Häufig jedoch umhüllt die ausgeschiedene Base einen Theil der Zinnverbindungen und bildet so dicke, zähe Kittklumpen, welche zu Boden fallen. Man entfernt dann entweder die Base durch wiederholtes Ausschütteln mit Benzol, oder man giesst die Flüssigkeit von den Klumpen ab und schüttelt sie für sich aus. Die festen Bestandtheile werden auf einem Filter mit warmem Wasser behandelt, wobei sich die Base auflöst und die Klumpen zerfallen; man behandelt nun mit concentrirter Natronlauge, extrahirt die abgeschiedene Base mit Benzol oder Aether und verfährt weiter nach I.

Aus 150 g salzsaurem Nitrosodimethylanilin erhält man 50 bis 60 g reine Base.

Vorgang.

Siehe Vorgang I.

III. Darstellung.

Ausgangsmaterialien: Dimethylamidoazobenzolsulfosaures Natrium (käufliches Helianthin), Schwefelammonium.

Zur Darstellung im Kleinen empfiehlt sich folgendes, von E. Fischer angegebene Verfahren:

10 g fein zerriebenes dimethylamidoazobenzolsulfosaures Natrium (käufliches Helianthin) werden mit 50 ccm Wasser und je nach der Stärke der Lösung 20—40 ccm Schwefelammon übergossen. Lässt man unter öfterem Umschütteln in der Kälte stehen, so ist die Reduction in 24 Stunden beendet, rascher und ebenso glatt gelingt die Reduction durch 10—15 Minuten langes Erwärmen auf dem Wasserbade. Die farblose Lösung wird zur Isolirung des Amidodimethylanilins mit Aether extrahirt. Dem letzteren entzieht man das mitgelöste Schwefelammonium durch Schütteln mit wenig in Wasser aufgeschlämmtem Bleiweiss, filtrirt und versetzt die Aetherlösung vorsichtig mit einer ätherischen Lösung von concentrirter Schwefelsäure. Dabei scheidet sich das neutrale Sulfat des Amidodimethylanilins als fast farblose, breiige Masse ab: ein Ueberschuss an Schwefelsäure ist zu vermeiden, da sonst das schlecht krystallisirende saure Salz entsteht. Das Salz erwärmt man nach dem Abfiltriren mit 4—5 Theilen absoluten Alkohols auf dem Wasserbade, bis sich dasselbe in feine, weisse Nadeln umgewandelt hat. Diese werden nach dem Erkalten filtrirt, mit Alkohol gewaschen, abgepresst und auf dem Wasserbade getrocknet.

Vorgang.

$$(CH_3)_2\text{-}C_6H_4\text{-}N{=}N\text{-}C_6H_4SO_3H + 4H = (CH_3)_2N\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2 + H_2N\text{-}C_6H_4SO_3H.$$

Prüfung.

p-Amidodimethylanilin bilde lange, farblose Nadeln, die bei 41° schmelzen und bei 257° (Quecksilbersäule im Dampf) sieden. Die Base ist leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Benzol sowie Chloroform, etwas weniger in Aether, schwer in Ligroïn. Mit Wasserdämpfen ist sie sehr schwer flüchtig. Ihre Salze sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, nur das Sulfat ist in Alkohol schwer löslich.

Löse ein Körnchen Amidodimethylanilinsulfat in 30 ccm Wasser und 1 ccm rauchender Salzsäure, gieb 1 Tropfen Schwefelwasserstoffwasser hinzu und versetze mit etwas Eisenchloridlösung. Es bildet sich eine intensiv blaue Lösung (Methylenblaureaction). Die Reaction ist sehr empfindlich und kann auch zum Nachweis ganz geringer Mengen von Schwefelwasserstoff dienen. Ihr gutes Gelingen ist von der Anwendung der richtigen Menge Salzsäure abhängig.

1-2-Naphtylendiamin, $C_{10}H_{10}N_2 = 157{,}7$.

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}.$$

Synonymon: o-Naphtylendiamin.

Litteratur: Griess, Berichte 1882, **15**, 2193; Lawson, Berichte 1885, **18**, 800, 2425, 2427; Lellmann u. Remy, Berichte 1886, **19**, 803; Coreff, Berichte 1886, **19**, 179; Bamberger u. Schieffelin, Berichte 1889, **22**, 1376; Harden, Liebig's Ann. 1889, **255**, 148.

Die beste Ausbeute liefert nach Bamberger und Schieffelin die unter I beschriebene Darstellung aus Phenylazo-β-naphtylamin. Will man nur kleine Mengen der Base gewinnen, so wird man aber vielleicht lieber von dem als Handelsprodukt jeder Zeit zugänglichen hessischen Purpur ausgehen (Darstellung II), aus dem sofort ein sehr reines Naphtylendiamin erhalten wird.

I. Darstellung aus Phenylazo-β-naphtylamin.

Ausgangsmaterialien: Phenylazo-β-naphtylamin (siehe unten), Zinkstaub, Essigsäure.

Je 10 g Phenylazo-β-naphtylamin werden in 50 ccm Eisessig und 250 ccm Wasser gelöst und zu der kochenden Lösung so lange Zinkstaub in kleinen Portionen gegeben bis die rothe Farbe der Flüssigkeit in hellgelb umgeschlagen ist.

Die kochende Lösung wird in verdünnte Schwefelsäure filtrirt. Hierbei scheidet sich das Sulfat der Base als glänzender, weisser Krystallbrei aus, welcher beim Erkalten den ganzen Gefässinhalt zum Erstarren bringt. Man sammelt den Krystallbrei auf einem

Colirtuch, wäscht denselben mit schwefelsäurehaltigem Wasser und trägt ihn noch feucht in heisse Sodalösung ein. Unter Zusatz von Thierkohle bringt man nun durch Kochen das Sulfat zur vollständigen Lösung und filtrirt; die erkaltende Lösung setzt die Base in atlasglänzenden, silberweissen Blättchen ab, welche ohne weitere Reinigung den richtigen Schmelzpunkt zeigen.

Ausbeute: 100 g Farbstoff geben gegen 50 g Naphtylendiamin, während die Theorie 66 g erfordert.

Vorgang.

$$C_{10}H_6{<}{NH_2 \atop N{=}NC_6H_5} + 4H = C_{10}H_6{<}{NH_2 \atop NH_2} + H_2NC_6H_5.$$

II. Darstellung

aus Diamidostilbendisulfosäuredisazo-β-naphtylamin-β-naphtylamin.

Ausgangsmaterialien: Diamidostilbendisulfosäuredisazo-β-naphtylamin-β-naphtylamin (Hessisch Purpur N).

50 g Hessisch Purpur N werden in einem Literkolben mit 250 ccm heissem Wasser übergossen und unter Zusatz von 100 g Zinkstaub und 100 ccm verdünnter Ammoniakflüssigkeit (von etwa 8%) unter sehr kräftigem Umschütteln auf dem Wasserbade erhitzt. Die Masse entfärbt sich rasch und das Ende der Reaction giebt sich durch das Eintreten einer lebhaften Wasserstoffentwickelung zu erkennen. Nach einstündigem Erhitzen lässt man unter Luftabschluss völlig erkalten, saugt auf dem Nutschenfilter ab und wäscht mit wenig kaltem Wasser nach[1]. Auf dem Filter hinterbleibt ein Gemenge von Zinkstaub und 1-2-Naphtylendiamin, welchem man die Base durch Auskochen mit ziemlich viel heissem Wasser entzieht. Aus dem Filtrat krystallisirt beim Erkalten das Naphtylendiamin in grossen benzoësäureartigen Blättern, die sich an Licht und Luft leicht etwas färben und durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser oder durch Ueberführung in das sehr schwer lösliche Sulfat leicht gereinigt werden können.

Vorgang.

$$\underset{\text{Hessisch Purpur N}}{H_2N.C_{10}H_6.N{=}N.\underset{\substack{|\\SO_3Na}}{C_6H_3}.CH{=}CH.\underset{\substack{|\\SO_3Na}}{C_6H_3}.N{=}N.C_{10}H_6NH_2} + 8H =$$

$$2\,C_{10}H_6(NH_2)_2 + \underset{\text{Diamidostilbendisulfosaures Natrium}}{H_2N.\underset{\substack{|\\SO_3Na}}{C_6H_3}.CH{=}CH.\underset{\substack{|\\SO_3Na}}{C_6H_3}NH_2}$$

[1] Das Filtrat wird auf Diamidostilbendisulfosäure verarbeitet (siehe unten).

Prüfung.

1-2-Naphtylendiamin bilde silberglänzende, rhombische Blättchen, welche bei 97° schmelzen und über ihren Schmelzpunkt erhitzt unter Verbreitung eines eigenthümlichen, an Anilin erinnernden Geruches sich zu verflüchtigen beginnen.

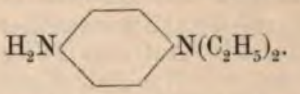
Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform; schwerer in heissem Wasser, aus dem die Base am besten krystallisirbar ist. An der Luft färben sie sich, wenn sie nicht ganz trocken sind, rosa und schliesslich braun.

Fälle eine warme wässerige Lösung der Base mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure. Beim Erkalten krystallisirt das schwerlösliche Sulfat $(C_{10}H_{10}N_2)_2H_2SO_4$ in Blättchen aus.

Löse einige Körnchen Naphtylendiamin oder Naphtylendiaminsulfat in 10 ccm Wasser und versetze mit einem Tropfen Eisenchlorid. Die Lösung färbt sich intensiv grün.

Koche 0,5 g der Base mit 1 ccm Phenylsenföl und 20 ccm Alkohol eine halbe Stunde am Rückflusskühler. Schon in der Hitze, vollständiger beim Erkalten scheiden sich gelbe compacte, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Krystalle von Naphtylendiphenyldithioharnstoff ab, die erst etwa bei der Siedetemperatur des Quecksilbers unter Zersetzung schmelzen.

Para-Amidodiäthylanilin, $C_{10}H_{16}N_2 = 163,72$.



Synonymon: Unsymmetrisches Diäthylparaphenylendiamin.

Litteratur: Lippmann u. Fleissner, Monatshefte 1883 **4**, 296; Berichte 1883, **16**, 1425; Nietzki, Berichte 1883, **16**, 470; Bernthsen, Liebig's Ann. 1889, **251**, 54.

Die Reduction des Nitrosodiäthylanilins bietet bei einiger Aufmerksamkeit keine Schwierigkeiten und kann direct mit jener Lösung vorgenommen werden, die man durch Nitrosirung des Diäthylanilins erhält. Wenn man die Reduction mit Zinkstaub ausführt, wird sich die reducirte Base voraussichtlich durch einfaches Eindampfen der Lösung in Form ihres krystallisirten Chlorzinkdoppelsalzes $C_{10}H_{16}N_2$, $ZnCl_2 + 2H_2O$ (Bernthsen) abscheiden lassen. Indessen liegen hierüber keine Angaben vor, so dass wir vor der Hand empfehlen, das Nitrosodiäthylanilin zuerst in fester Form zu isoliren, bevor man die Reduction vornimmt.

Da das freie Amidodiäthylanilin sich beim längeren Aufbewahren zersetzt, dürfte es zweckmässig sein, die freie Base in eines ihrer Salze, etwa das Sulfat, überzuführen; Angaben über die Eigenschaften dieser Salze liegen aber in der Litteratur nicht vor (über schwefelsaures p-Amidodimethylanilin vgl. S. 243).

Ausgangsmaterialien: Nitrosodiäthylanilin, Zinkstaub, Benzol.

Requisiten: Eis.

Darstellung.

200 g 90%iger Zinkstaub werden in 500 ccm Wasser in einem irdenen Topfe von 3 l Inhalt suspendirt, ½ kg gestossenes Eis zugegeben und unter Umrühren mit einem durch die Wasserturbine getriebenen Holzquirl 200 g freies Nitrosodiäthylanilin (s. S. 430) im Laufe einer Stunde eingetragen, während man gleichzeitig eine Mischung von 450 ccm concentrirter Salzsäure mit 600 ccm Wasser langsam einlaufen lässt. Nach Beendigung der Reaction wird die Lösung von dem überschüssigen Zinkstaub in einen grossen Kolben abgegossen und unter äusserer Kühlung mit Eiswasser mit so viel concentrirter Natronlauge versetzt, dass das anfangs ausgeschiedene Zinkhydroxyd wieder in Lösung geht. Man schüttelt nun zweimal mit je ½ l Benzol aus, trennt im Scheidetrichter, trocknet die Benzollösungen mit etwas festem Aetzkali und reinigt die nach dem Abdestilliren des Benzols aus dem Wasserbade ölförmig hinterbleibende Base, indem man sie einmal unter vermindertem Druck, dann nochmals unter gewöhnlichem Druck im Wasserstoffstrom fractionirt.

Vorgang.

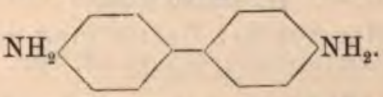
$$C_6H_4{<}{NO \atop N(C_2H_5)_2} + 4\,H = C_6H_4{<}{NH_2 \atop N(C_2H_5)_2} + H_2O.$$

Prüfung.

p-Amidodiäthylanilin bilde ein farbloses Oel, welches bei 260—262° siede. Mit Eisenchlorid gebe die Base eine rothe Färbung und dann Fällung. Die Base bräunt sich sehr schnell an der Luft. Das Platindoppelsalz bilde grosse, rothe oder gelbe, sehr dünne trikline Tafeln.

Löse einen Tropfen p-Amidodiäthylanilin in 50 ccm Wasser und 1 ccm rauchender Salzsäure, gieb einen Tropfen Schwefelwasserstoffwasser hinzu und versetze mit etwas Eisenchloridlösung. Es bildet sich eine intensiv blaue Lösung (Homologes des Methylenblau's).

Benzidin, $C_{12}H_{12}N_2 = 183,7$.



Litteratur: Zinin, Journ. prakt. Chem. 1845, **36**, 93; Liebig's Ann. 1853, **85**, 328; 1866, **137**, 376; Hofmann, Jahresber. **1863**, 424; Sendzink, Zeitschr. f. Chem. **1870**, 267; Werigo, Liebig's Ann. 1873, **165**, 202; Wald, Berichte 1877, **10**, 139; Claus u. Risler, Berichte 1881, **14**, 82; Schmidt u. Schultz, Liebig's Ann. 1881, **207**, 330; Julius, Monatshefte 1884, **5**, 194; Barzilowski, Journ. russ. chem. Ges. 1885, **17**, 366;

Engler u. Schestopal, Berichte 1887, **20**, 482; H. Teichmann, Zeitschr. angew. Chem. **1893**, 67; E. Erdmann, Zeitschr. angew. Chem. **1893**, 163.

I. Darstellung aus rohem Hydrazobenzol.

Ausgangsmaterial: Hydrazobenzol (roh).

Das rohe Gemisch von Zinkoxyd, Natronlauge und Hydrazobenzol, welches durch Reduction von Nitrobenzol mit Zinkstaub in alkalischer Lösung erhalten wird (siehe Hydrazobenzol S. 495) direct mit überschüssiger Salzsäure zu kochen ist nicht empfehlenswerth; das Benzidinsulfat fällt aus solchen Laugen immer stark zinkhaltig aus, und dieser Zinkgehalt geht leicht in die freie Base über, wenn dieselbe mit Alkali aus dem Sulfat ausgeschieden wird. Daher ist es besser, das Hydrazobenzol vor der Umlagerung in der S. 496 angegebenen Weise von Zinkoxyd und der alkalischen Lauge zu trennen.

500 g rohes Hydrazobenzol werden mit 750 ccm roher Salzsäure und 1 l Wasser zum Sieden erhitzt und kurze Zeit im Kochen erhalten. Beim Erkalten krystallisirt salzsaures Benzidin, welches durch einmaliges Umkrystallisiren aus angesäuertem Wasser chemisch rein erhalten wird. Zur Darstellung der freien Base fällt man die Lösung des Hydrochlorates heiss mit Natronlauge und unterwirft die ausgewaschene und getrocknete Base der Destillation unter vermindertem Druck. Ebenso kann man sich aus rohem Handelsprodukt durch Destillation im Vacuum leicht reines Benzidin bereiten, welches aus dem Schmelzflusse in schönen grossen compacten Krystallen anschiesst.

Die erste Mutterlauge von dem Benzidinhydrochlorat wird so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, als noch Benzidinsulfat fällt; das Filtrat kann auf Diphenylin (s. S. 454) verarbeitet werden.

Will man Benzidinsulfat darstellen, so fällt man die rohe salzsaure Lösung des Hydrazobenzols direkt mit gesättigter Glaubersalzlösung.

Die Ausbeute an Benzidin beträgt 50% vom angewandten Nitrobenzol (statt 75%).

Vorgang.

Unter dem Einfluss von Säuren verwandelt sich das neutrale Hydrazobenzol in das basische Benzidin:

$$C_6H_5.NH\text{-}NH.C_6H_5 = H_2N.C_6H_4.C_6H_4.NH_2.$$

II. Darstellung aus Rückständen von der Darstellung der salzsauren Amidosalicylsäure (S. 482).

Ausgangsmaterial: Rückstand von der Darstellung der salzsauren Amidosalicylsäure (S. 482), bestehend aus einem Gemisch von Benzidin und Zinkstaub.

Den Zinkstaubrückstand füllt man in einen Zweiliterkolben und versetzt auf dem Wasserbade allmählich unter Umschütteln mit etwa

1 l verdünnter (13%) Salzsäure. Wenn auf weiteren Salzsäurezusatz eine weitere Wasserstoffentwickelung nicht mehr erfolgt und der Niederschlag bis auf geringe Verunreinigungen in Lösung gegangen ist, filtrirt man durch ein grosses Faltenfilter und fügt zu dem Filtrat 250 ccm verdünnte Schwefelsäure. Hierdurch wird Benzidinsulfat $C_{12}H_{12}N_2$, H_2SO_4 gefällt. Dasselbe wird abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Zur Ueberführung in Benzidin kocht man das Benzidinsulfat mit 50 ccm verdünnter Ammoniakflüssigkeit. Das abgeschiedene freie Benzidin wird aus viel heissem Wasser umkrystallisirt.

Prüfung.

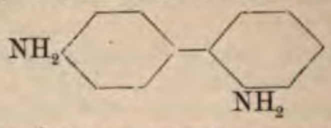
Benzidin krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 122°; die durch Spaltung von Azofarbstoffen (Darstellung II) gewonnene Base zeigt mitunter einen höheren Schmelzpunkt, die Ursache hiervon ist nicht bekannt.

Die Löslichkeit des Benzidins in kochendem Wasser ist 11 g im Liter, in kaltem Wasser 0,4 bis 0,5 g. Die quantitative Bestimmung lässt sich sehr genau ausführen durch Titriren mit einer etwa 1%igen Lösung von salpetrigsaurem Natron unter Benutzung von Jodkaliumstärkepapier als Indicator. Man lässt zu der mit überschüssiger Salzsäure angesäuerten Benzidinlösung so viel Titrirungsflüssigkeit aus einer Bürette hinzufliessen, dass noch nach fünfminutenlangem Stehen eine schwache Bläuung des Indicatorpapiers erfolgt. Die Natriumnitritlösung ist mit Hülfe einer genau abgewogenen Menge von reinem, trockenem Benzidin einzustellen.

Die so diazotirte Benzidinprobe giesse in eine heiss bereitete, mit viel Natriumacetat versetzte und wieder erkaltete Lösung von überschüssigem Naphthionsalz, schüttele kräftig und lasse über Nacht stehen. Nun bringe den ausgeschiedenen Farbstoff durch Neutralisation mit Soda in der Wärme in Lösung und fälle das Filtrat mit Kochsalz. Der Niederschlag zeige die Eigenschaften des Congoroths (siehe unten).

Aus wässerig alkoholischen Lösungen der freien Base sowie aus den wässerigen Lösungen ihrer Salze wird durch Schwefelsäure oder Glaubersalz das Sulfat fast quantitativ abgeschieden, denn das schwefelsaure Salz ist sehr schwer löslich in Wasser und in Alkohol. Das salzsaure Salz fällt durch concentrirte Salzsäure oder Alkohol. Selbst stark verdünnte, wässerige Benzidinsalzlösungen geben mit Kaliumdichromat einen starken, tiefblauen Niederschlag.

Diphenylin, $C_{12}H_{12}N_2 = 183{,}7$.



Litteratur: G. Schultz, Berichte 1876, **9**, 547; 1878, **11**, 217; G. Schultz u. Strasser, Berichte 1881, **14**, 613; 1882, **15**, 364; Ostermayer u. Henrichsen, Berichte 1884, **17**, 2450; O. W. Fischer, Berichte 1885, **18**, 630; Monatshefte 1885, **6**, 547; E. Erdmann, Zeitschr. angew. Chem. **1893**, 163.

Ausgangsmaterial: Lauge von der Krystallisation des salzsauren Benzidins (siehe S. 452).

Darstellung.

Die mit Schwefelsäure ausgefällte Lauge von der Krystallisation des salzsauren Benzidins (siehe oben) wird auf 100 ccm eingedampft, mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt, bis kein Anilin mehr übergeht. Der erkaltete Rückstand hinterlässt beim Filtriren eine halbweiche, ölige Masse, die in Schwefelsäure heiss gelöst wird, worauf beim Erkalten Diphenylinsulfat in Nadeln krystallisirt.

Aus dem Sulfat lässt sich die freie Base durch Alkali abscheiden, mit Aether ausschütteln (eine durch Emulsionsbildung häufig etwas erschwerte Operation) und nach Verdunsten des Aethers durch Destilliren reinigen.

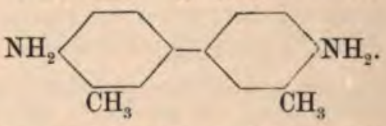
Die Ausbeute beträgt 40—50 g aus 500 g Hydrazobenzol.

Prüfung.

Diphenylin bilde lange Nadeln, die bei 45° schmelzen und bei 363° unzersetzt sieden. Es ist kaum löslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether. Sein schwefelsaures Salz ist in Wasser leicht löslich (Unterschied vom Benzidin). Gegen Oxydationsmittel ist es wenig beständig und giebt selbst in ganz verdünnten Lösungen mit Kaliumdichromat, Chlorwasser, Kaliumpermanganat braunschwarze Niederschläge.

---

o-Tolidin, $C_{14}H_{16}N_2 = 211{,}6$.



Litteratur: Petriew, Berichte 1873, **6**, 557; G. Schultz, Berichte 1884, **17**, 467; Guitermann, Berichte 1887, **20**, 2017.

Ausgangsmaterial: o-Hydrazotoluol (S. 498).

Darstellung.

500 g o-Hydrazotoluol werden mit 750 ccm roher Salzsäure und 1 l Wasser erwärmt, wobei eine noch lebhaftere Reaction eintritt als bei der Umlagerung des Hydrazobenzols. Die durch Kochen erzielte Lösung wird filtrirt, worauf beim Erkalten das o-Tolidinhydrochlorat auskrystallisirt. Zur Ueberführung in die freie Base fällt man die Lösung des Salzes mit Natronlauge und reinigt das abgeschiedene o-Tolidin durch Umkrystallisation aus sehr viel (ca. 500 l) Wasser oder durch Destillation im Vacuum.

Vorgang.

$$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\text{-}NH}{CH_3\;CH_3}>C_6H_4 + 2\,HCl = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2N}{CH_3}>C_6H_4.C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{CH_3} + 2\,HCl.$$

Prüfung.

o-Tolidin bilde perlmutterglänzende Blättchen, die bei 129° schmelzen. In Alkohol und Aether ist es leicht, in Wasser schwer löslich. Sein schwefelsaures Salz ist in Wasser schwer löslich und noch schwerer in Alkohol. Das salzsaure Salz bildet röthliche Blättchen, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Die Titration erfolgt wie bei Benzidin mit Nitrit in saurer Lösung. Das Tetrazoditolyl combinire man in der S. 453 angegebenen Weise mit Naphthionsalz. Der entstehende Farbstoff (Benzopurpurin 4 B) erweist sich viel echter gegen Säuren als Congoroth.

Naphtidin, $C_{20}H_{16}N_2 = 283{,}4$.

Litteratur: Nietzki u. Gall, Berichte 1885, **18**, 3254; Julius, Chem. Industrie **1887**, 97; Reverdin u. de la Harpe, Chemikerzeitung **1892**, 1687.

Ausgangsmaterialien: α-Naphtylamin; käufliches wasserhaltiges Eisenoxyd.

Darstellung.

Man löst 100 g α-Naphtylamin in 560 ccm 88%iger Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,809 [1] und giebt zu der auf ca. 40° abge-

[1] Man erhält Schwefelsäure von der angegebenen Concentration, indem man 535 ccm gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure von 95% H_2SO_4 mit 80 ccm Wasser mischt.

kühlten Mischung so viel trockenes Eisenhydroxyd (käufliches wasserhaltiges Eisenoxyd), als 55 g Eisenoxyd entspricht. Nach 24stündigem Stehen hat sich das Eisenoxyd in ein weissliches Pulver von Ferrisulfat verwandelt und das Gemenge ist lichtgrau geworden. Man erhitzt langsam 6—7 Stunden lang auf 75° und dann noch einige Stunden auf 100° unter fortwährendem Umrühren. Nach dem Erkalten giesst man das Reactionsgemisch in 5 l Wasser, lässt über Nacht stehen und filtrirt. Auf dem Filter bleibt schwefelsaures Naphtidin neben etwas schwefelsaurem Naphtylamin und Eisensulfat. Der Niederschlag wird mit 2—3 l lauwarmem Wasser gewaschen, in 1 l Wasser suspendirt und mit 56 g Aetznatron eine Stunde lang unter Ersatz des verdunstenden Wassers gekocht. Man filtrirt die ausgeschiedene Base ab, wäscht aus und löst in verdünnter Salzsäure, filtrirt und fällt in dem Filtrat durch 120 g schwefelsaures Natron das schwefelsaure Naphtidin aus. Die aus dem Sulfat durch Aetznatron abgeschiedene Base löst man in siedendem Alkohol und fällt sie durch Zusatz von wenig Wasser aus. Die Ausbeute beträgt ca. 60 g Naphtidin.

Vorgang.

$$2C_{10}H_7NH_2 + O = (C_{10}H_6.NH_2)_2 + H_2O.$$

Prüfung.

Naphtidin bilde silberglänzende, dem Benzidin ähnliche Blättchen, die bei 198° schmelzen. Seine gut krystallisirenden Salze sind schwer löslich, besonders das schwefelsaure Salz ist fast unlöslich in Wasser. Die Lösungen der Salze geben mit Oxydationsmitteln eine carmoisinrothe Färbung und bei grösserer Concentration einen rothen Niederschlag.

Die Titration wird mit Natriumnitrit wie bei Benzidin (S. 453) ausgeführt. Die aus der Tetrazoverbindung gebildeten Farbstoffe haben nur schwache Affinität zur Baumwolle (Julius).

V. Derivate des Harnstoffs und Guanidins.

Harnstoff, $CH_4N_2O = 60{,}0$.

$$CO{<}^{NH_2}_{NH_2}.$$

Synonymon: Carbamid.

Litteratur: Millon, Ann. chim. phys. 1818, [2] **8**, 235; Berzelius, Poggendorff's Ann. der Phys. u. Chem. 1826, **8**, 84; Wöhler, Berzelius' Jahresber. 1828, **12**, 266; Gladstone, Liebig's Ann. 1848, **66**, 2; Cannizzaro u. Cloëz, Liebig's Ann. 1851, **78**, 230; Natanson, Liebig's Ann. 1856, **98**, 289; Roussin, Jahresber. **1859**, 612; Strecker, Liebig's Ann. 1861, **118**, 159; Williams, Zeitschr. f. Chem. **1868**, 352; Bouchardat, Zeitschr. f. Chem. **1870**, 58; Basarow, Journ. prakt. Chem. 1870, [2] **1**, 283; Baumann, Berichte 1873, **6**, 1376; Schmidt, Berichte 1877, **10**, 193; Drechsel, Journ. prakt. Chem. 1880, [2] **22**, 481; Baudrimont, Jahresber. **1880**, 393; Hentschel, Berichte 1884, **17**, 1287; Volhard, Liebig's Ann. 1890, **259**, 377; Erdmann, Anleitung zur Darstellung chem. Präparate, Frankfurt a. M. 1891, S. 37.

Ausgangsmaterial: Rohes Kaliumcyanat (siehe unten).

Darstellung.

Der aus 200 g wasserfreiem Blutlaugensalz erhaltenen chromoxydhaltigen Fritte (s. Kaliumcyanat) wird das Kaliumcyanat durch Zerreiben mit kaltem Wasser in einer Reibschale entzogen und die wässerige Lösung unter Zusatz einer concentrirten Lösung von 150 g Ammoniumsulfat unter Umrühren auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Den Rückstand zieht man mit Alkohol aus, nach dessen Verdunsten der Harnstoff hinterbleibt. Denselben krystallisirt man aus 700—800 ccm Amylalkohol um. Die eingedampfte Mutterlauge nimmt man mit Wasser auf, neutralisirt mit Salpetersäure und isolirt daraus das schwer lösliche und leicht krystallisirende Harnstoffnitrat.

Vorgang.

$$2\,KCNO + (NH_4)_2SO_4 = 2\,NH_4CNO + K_2SO_4.$$

$$NH_4CNO = CO\!<\!\begin{smallmatrix}NH_2\\NH_2\end{smallmatrix}.$$

Heisses Wasser darf beim Ausziehen des Kaliumcyanats nicht angewendet werden, da dasselbe das Kaliumcyanat nach folgender Gleichung zersetzt:

$$KCNO + 2\,H_2O = K(NH_4)CO_3.$$

Prüfung.

Harnstoff bilde farblose, vierseitige Säulen oder Blätter vom Schmelzpunkt 132° und löse sich in dem gleichen Gewicht kalten Wassers klar auf. In heissem Wasser ist Harnstoff ausserordentlich leicht löslich.

Löse 1 g Harnstoff in 1 ccm Wasser und füge hierzu 1 ccm concentrirte Salpetersäure. Es entsteht salpetersaurer Harnstoff, $CO\!<\!\begin{smallmatrix}NH_2\\NH_2\end{smallmatrix}HNO_3$, welcher sogleich in rhombischen Krystallen ausfällt. Dieselben sind schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr schwer in concentrirter Salpetersäure.

Löse 1 g Harnstoff in 1 ccm Wasser und füge hierzu eine concentrirte wässerige Lösung von 1 g Oxalsäure. Es fällt in monoklinen Tafeln oxalsaurer Harnstoff $\left(CO\!<\!\begin{smallmatrix}NH_2\\NH_2\end{smallmatrix}\right)_2 \begin{smallmatrix}COOH\\ |\\ COOH\end{smallmatrix}$ aus, welcher in 28 Theilen Wasser von 15° und in 60,5 Theilen Weingeist (spec. Gew. = 0,833) bei 16° löslich ist.

Uebergiesse ein Harnstoffkryställchen mit 1 Tropfen fast concentrirter wässeriger Furfurollösung und füge sogleich 1 Tropfen Salzsäure (spec. Gew. = 1,10) hinzu. Es entsteht sehr rasch eine violette Färbung, die nach einigen Minuten in Purpurviolett übergeht[1].

Nitrosoguanidin, $CH_4N_4O = 87{,}9$.

$$NH{=}C\!<\!\begin{smallmatrix}NH\text{-}NO\\NH_2\end{smallmatrix}.$$

Litteratur: Thiele, Liebig's Ann. 1893, **273**, 133.

Ausgangsmaterialien: Nitroguanidin, Zinkstaub.

---

[1] Schiff, Berichte 1877, **10**, 774.

Darstellung.

30 g Nitroguanidin werden mit $\frac{1}{2}$ l Wasser fein zerrieben und mit 100 g Zinkstaub zusammengerührt. Dann setzt man auf einmal ein abgekühltes Gemisch von 10 ccm Schwefelsäure mit ca. 50 ccm Wasser hinzu. Es tritt anfangs geringe Gasentwickelung ein, dann erwärmt sich die Flüssigkeit auf 40—50°; weiteres Steigen der Temperatur ist eventuell durch Eiszusatz zu verhindern. Nach 5 bis 10 Minuten sind die feinen Nädelchen des Nitroguanidins verschwunden, an ihre Stelle ist ein graugelber, flockiger Niederschlag getreten und die Flüssigkeit hat sich intensiv gelb gefärbt. Jetzt saugt man sofort auf dem Nutschenfilter ab und zieht den Rückstand auf dem Filter wiederholt mit kleinen Portionen heissen, aber nicht kochenden Wassers aus, bis die ablaufenden Tropfen im Rohr des Trichters nicht mehr stark gelb gefärbt erscheinen. Man verbraucht dabei etwa 1—1,5 l Wasser. Filtrat und Waschwässer werden sofort auf 0° abgekühlt und einige Stunden auf Eis gestellt. Dabei scheidet sich der grösste Theil des Nitrosoguanidins in gelben, aus feinen Nadeln bestehenden Flocken aus, welche nach dem Waschen mit Wasser direkt analysenrein sind, wenn die Reduction im geeigneten Momente unterbrochen wurde. Sind dagegen die Krystalle mit Nitroguanidin verunreinigt oder, was mitunter vorkommt, enthalten sie Zink, so löst man sie in verdünnter, auf 0° abgekühlter Salzsäure, welche Nitroguanidin nicht auflöst, und filtrirt sofort in überschüssige, abgekühlte, mit Chlorammonium versetzte Sodalösung, wobei der Nitrosokörper als feines gelbes Pulver ganz rein ausfällt.

Vorgang.

$$NH{=}C{<}^{NH\text{-}NO_2}_{NH_2} + H_2 = HN{=}C{<}^{NH\text{-}NO}_{NH_2} + H_2O.$$

Prüfung.

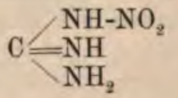
Nitrosoguanidin bilde feine gelbe Nadeln oder ein gelbes Pulver, welches, ohne vorher zu schmelzen, bei 160—165° ziemlich heftig verpufft. In kaltem Wasser ist es mit gelber Farbe schwer löslich, etwas leichter in heissem, unlöslich in Alkohol und Aether. In ätzenden Alkalien löst es sich mit hellgelber Farbe auf und wird aus dieser Lösung durch Kohlensäure unverändert wieder ausgefällt. Auch in verdünnten Mineralsäuren löst sich das Nitrosoguanidin leicht auf. Diese Lösungen entwickeln schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich salpetrige Säure; beim Kochen tritt vollständige Zersetzung ein.

Nitrosoguanidin verpufft mit concentrirter Schwefelsäure und giebt mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Reaction.

Löse 0,5 g Nitrosoguanidin in 10 ccm verdünnter Natronlauge und füge hierzu einige Tropfen Ferrosulfatlösung. Es entsteht eine Purpurfärbung, welche an der Luft nach einigen Stunden, durch Oxydation mit Ferricyankalium aber sofort verschwindet.

Löse 0,5 g Nitrosoguanidin und 1 g Natriumacetat in 10 ccm Wasser und setze zu dieser Lösung einige Cubikcentimeter einer Nickelsulfatlösung. Schon in der Kälte, besser beim Erwärmen entsteht eine ziegelrothe flockige Fällung von Nitrosoguanidinnickel, welches in Ammoniak löslich ist, dagegen, wenn einmal gefällt, von kalten verdünnten Mineralsäuren schwer angegriffen wird.

Nitroguanidin, $CH_4N_4O_2 = 193,7$.



Litteratur: Badische Anilin- und Sodafabrik D. R.-P. Nr. 59241 v. 6. Januar 1891; Thiele, Liebig's Ann. 1892, **270**, 16.

Ausgangsmaterialien: Guanidinrhodanat (roh); Schwefelsäuremonohydrat.

Darstellung.

In eine Porcellankelle von 1 l Inhalt werden 300 ccm 100%ige concentrirte Schwefelsäure gegeben und in diese 300 g Guanidinschmelze (S. 461) rasch eingetragen. Das Rhodanat geht unter sehr starker Erhitzung und stürmischer Gasentwickelung in Lösung. Da die entweichenden Gase sehr belästigen und alle Gegenstände, mit welchen sie in Berührung kommen, intensiv röthen, zündet man sie am besten an. Zu der etwas abgekühlten Lösung, auf welcher Tropfen von geschmolzenem Schwefel schwimmen, setzt man 250 ccm rauchende Schwefelsäure von 10% Anhydridgehalt und lässt das Gemisch, vor Feuchtigkeit geschützt, in Eiswasser vollständig auf 0° abkühlen.

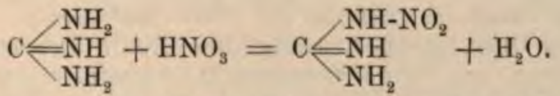
In diese syrupöse Lösung giesst man rasch unter Umrühren 200 ccm rauchende Salpetersäure (spec. Gew. 1,5), wobei abermals starke Temperaturerhöhung eintritt. Sobald sich Gasbläschen auf der Oberfläche der Flüssigkeit zeigen, wird das Gemisch ohne Verzug in 4 l Eiswasser gegossen. Sofort scheidet sich viel Nitroguanidin in astbestartigen Nädelchen ab, deren Menge beim Erkalten noch zunimmt. Die saure Mutterlauge enthält noch etwas Nitroguanidin, welches durch Neutralisiren mit Soda auszufällen ist, doch ist seine Menge zu unbedeutend, um die Gewinnung zu lohnen. Durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle wird der Nitrokörper leicht rein erhalten.

Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 46—50% vom Gewicht der Rohschmelze und ist auch bei Anwendung reinen Rhodanats nicht grösser.

Vorgang.

Beim Eintragen des rhodanwasserstoffsauren Guanidins wird nur die Rhodanwasserstoffsäure zerstört, welche dabei zur Bildung gas-

förmiger Zersetzungsprodukte Veranlassung giebt. Gleichzeitig bildet sich Wasser, so dass man noch rauchende Schwefelsäure zusetzen muss, damit die nun folgende Nitrirung glatt verläuft nach der Gleichung:



Wenn man das fertig gebildete Nitroguanidin nicht rechtzeitig durch Eingiessen in Wasser abscheidet, so zersetzt sich die saure Lösung sehr bald unter heftigem Aufschäumen und Kohleabscheidung.

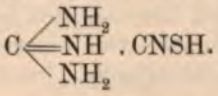
Prüfung.

Nitroguanidin krystallisire aus heissem Wasser in asbestartigen Nädelchen oder bei langsamer Abkühlung in langen, lichtbrechenden, dem Phtalsäureanhydrid ähnlichen Prismen. Bei 230° schmilzt es unter Entwickelung von Ammoniak. In Alkalien ist das Nitroguanidin in der Kälte unter Wärmeabsorption reichlich löslich und wird durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Beim Erwärmen der Lösung tritt eine sehr lebhafte Entwickelung von Stickoxydul und Ammoniak ein. Nitroguanidin löst sich auch in concentrirten Säuren unter Wärmeentwickelung auf und wird durch Wasser aus diesen Lösungen gefällt. In kaltem Wasser und anderen indifferenten Lösungsmitteln ist der Nitrokörper schwer löslich.

Löse Nitroguanidin in 5 ccm heisser concentrirter Salpetersäure. Beim Erkalten krystallisirt Nitroguanidinnitrat $CH_4N_4O_2 . NO_3H$ in perlmutterglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 147° aus.

Behandle 0,1 g Nitroguanidin mit 5 ccm verdünnter Natronlauge und 0,1 g Zinkstaub und füge hierzu einige Tropfen einer Eisenvitriollösung. Es entsteht eine prachtvolle Rothfärbung.

Guanidinrhodanat, $C_2H_6N_4S = 118,0$.



Litteratur: Delitsch, Journ. prakt. Chem. 1874, [2] **9**, 2; Volhard, Journ. prakt. Chem. 1874, [2] **9**, 21; Thiele, Liebig's Ann. 1892, **270**, 15.

Ausgangsmaterial: Rhodanammonium.

Da eine nachträgliche Reinigung des Rhodanguanidins wegen seiner ausserordentlich grossen Löslichkeit mit grossen Verlusten verknüpft ist, ist die sorgfältige Regulirung der Temperatur von Wichtigkeit. Das Produkt fällt am schönsten aus, wenn man die Reaction im Oelbade vornimmt.

Darstellung.

In einem 5 l fassenden verschliessbaren Porcellantopf oder emaillirten Eisentopf werden 2 kg wohlgetrocknetes Rhodanammonium 20 Stunden lang im Oelbade auf 180—190° erhitzt. Die Temperatur des Oelbades selbst beträgt 190—200°. Die entweichenden Gase, welche aus Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Schwefelkohlenstoff bestehen, werden durch ein 10—15 mm weites Glasrohr in eine etwa 3—4 l fassende Waschflasche geleitet, in der sich 1 l Wasser befindet. Die hier nicht verdichteten Gase führt man in die untere Oeffnung eines brennenden Bunsenbrenners.

Nach beendeter Reaction besteht der Rückstand aus 1460 bis 1470 g hellgrün gefärbtem, krystallinisch erstarrtem Rhodanguanidin, welches zur Darstellung von Nitroguanidin (S. 460) nicht weiter gereinigt zu werden braucht. In der Vorlage hat sich schwefelammoniumhaltiges Wasser und ca. 40 g Schwefelkohlenstoff angesammelt.

Zur Reinigung des Rhodanguanidins löst man je 200 g in 40 ccm heissem Wasser. Das beim Erkalten sich wieder ausscheidende Rhodanguanidin wird abgesaugt und auf einem Thonteller getrocknet.

Vorgang.

$$2\,NH_4CNS = C\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ = NH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} . CNSH + H_2S.$$

Durch weitere Zersetzung bildet sich auch Ammoniak und Schwefelkohlenstoff.

Prüfung.

Rhodanguanidin bilde grosse Blätter vom Schmelzpunkt 118°. Dieselben sind sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. 100 Theile Wasser lösen bei 0° 73 Theile; bei 15° 134,9 Theile.

Das Rhodanguanidin bildet das Ausgangsmaterial für die Darstellung anderer Salze und Derivate des Guanidins. Ueber die Einwirkung von Kaliumcarbonat, von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure vgl. Guanidincarbonat, bezw. Nitroguanidin (S. 460).

Kohlensaures Guanidin, $C_3H_{12}N_6O_3 = 179,9$.

$$2\,HN{=}C{<}^{NH_2}_{NH_2} + H_2CO_3.$$

Litteratur: Volhard, Journ. prakt. Chem. 1874, [2] **9**, 15.

Ausgangsmaterialien: Farbloses reines rhodanwasserstoffsaures Guanidin, saures kohlensaures Kalium, Alkohol.

Darstellung.

84 g saures kohlensaures Kalium werden in 50 ccm siedendes Wasser eingetragen und auf dem Gasofen bis zur beginnenden Krystallhaut eingedampft. Hierzu giebt man eine heisse Lösung von 100 g umkrystallisirtem Rhodanguanidin und dampft im Trockenschrank bei 100° möglichst weit ein.

Der Rückstand wird am Rückflusskühler mit 200 ccm Weingeist im Sieden erhalten. Die Stärke des Weingeistes richtet sich nach dem Grad des Eindampfens; man wählt Alkohol von 92%, wenn das Abdampfen bis zur völligen Trockne fortgesetzt ist. (Rhodankalium braucht etwa 2½ Theile kochenden Weingeist von 92% zur Lösung.) Das kohlensaure Guanidin bleibt ungelöst zurück; es wird heiss abfiltrirt und mit Weingeist von 92% sorgfältig gewaschen. Nach dem Trocknen bleibt ein weisser, pulveriger Rückstand, der bis auf eine minimale Spur von kohlensaurem Kali aus reinem kohlensaurem Guanidin besteht. Durch einmalige Krystallisation aus wenig Wasser wird es in kleinen Krystallen rein erhalten.

Die Ausbeute beträgt 70% des aus der angewendeten Menge Rhodanguanidins berechneten kohlensauren Salzes.

Vorgang.

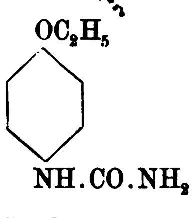
$$2\,NH{=}C{<}^{NH_2}_{NH_2}\,HCNS + K_2CO_3 = \left(HN{=}C{<}^{NH_2}_{NH_2}\right)_2 H_2CO_3 + 2\,KCNS.$$

Zur Scheidung der beiden Salze muss man sich eines wasserhaltigen Alkohols bedienen, da sich das Rhodankalium in absolutem Alkohol zu schwer auflöst.

Prüfung.

Kohlensaures Guanidin bilde Quadratoctaëder oder tetragonale Säulen, welche leicht löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol sind und beim Uebergiessen mit Säuren aufbrausen. Das spec. Gew. beträgt 1,238—1,251. Beim Erhitzen auf dem Platinblech bildet sich schliesslich Mellon, welches beim Glühen schwer, aber ohne Rückstand verbrennt.

Dulcin, $C_9H_{12}O_2N_2 = 179,7.$



Synonyma: p-Phenetolharnstoff, p-Phenetolcarbamid.

Litteratur: Berlinerblau, Journ. prakt. Chem. 1884, [2] **30**, 103; D. R.-P. Nr. 63485 v. 2. Juli 1891; Riedel, D. R.-P. Nr. 73698.

Ausgangsmaterialien: Salzsaures p-Amidophenetol (S. 465); Kaliumcyanat (siehe unten).

Darstellung.

20 g salzsaures p-Amidophenetol werden in 100 ccm Wasser gelöst und mit einer frisch bereiteten concentrirten wässerigen Lösung von 12 g reinem Kaliumcyanat versetzt. Die Flüssigkeit erstarrt sofort zu einem Brei perlmutterglänzender Blättchen. Dieselben werden abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Vorgang.

Die Reaction entspricht vollkommen der Synthese des Harnstoffes aus Ammoniumcyanat:

$$C_2H_5O.C_6H_4.NH_2 + HCNO = C_2H_5O.C_6H_4.NH.CO.NH_2.$$

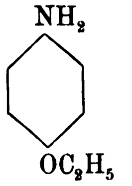
Prüfung.

Dulcin bilde weisse Blättchen von intensiv süssem Geschmack, welche bei 169—170° schmelzen. In Wasser ist es schwer, in Alkohol leicht löslich. Selbst sehr verdünnte Lösungen besitzen eine reine, vollmundige Süssigkeit und sind im Geschmack von Rohrzuckerlösungen nicht zu unterscheiden.

Dulcin ist giftig. Grössere Dosen erzeugen Gelbsucht, Blutharnen und andere schwere Krankheitserscheinungen.

VI. Amidophenole.

Para-Amidophenetol, $C_8H_{11}NO = 136,73$.



Litteratur: Hallock, American chem. Journ. 1879/80, **1**, 272; Schmitt, Berichte 1879, **12**, 1208; Liebermann u. Kostanecki, Berichte 1884, **17**, 884; Riedel, D. R.-P. Nr. 48543 vom 28. December 1888[1] (Friedländer, Theerfabrikation II, 526).

Im Grossen bereitet man die Base durch Reduction von p-Nitrophenetol (S. 379); für das Laboratorium empfiehlt es sich mehr, sie aus dem käuflichen Acetylderivat durch Verseifen herzustellen. Wenn es sich um die Bereitung grösserer Mengen handelt, ist auch das Verfahren von Riedel zu empfehlen. Dasselbe setzt allerdings voraus, dass man im Besitz einer gewissen Menge p-Amidophenetol ist. Durch Behandeln mit salpetriger Säure und Combiniren mit Phenol erhält man daraus das Aethyldioxyazobenzol, aus letzterem durch Aethylirung das symmetrische Diäthyldioxyazobenzol, welches durch Reduction in saurer Lösung in p-Amidophenetol verwandelt wird.

I. Darstellung aus Phenacetin.

Ausgangsmaterial: Phenacetin.

50 g käufliches Phenacetin werden mit 100 ccm concentrirter Salzsäure und 100 ccm Wasser unter Zugabe einiger Stückchen Bimsstein eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten krystallisirt aus der stark nach Essigsäure riechenden Lösung sofort salzsaures p-Amidophenetol in sehr schönen weissen Prismen. Um die freie Base darzustellen versetzt man die Masse mit 400 ccm 10%iger Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction, trennt das oben abgeschiedene Oel von der Salzlauge im Scheidetrichter,

[1] Erloschen Mai 1891.

schüttelt die trübe Lauge noch gelinde mit 40 ccm **Aether bis** sie eben klar wird, trocknet Oel und Aetherauszug mit festem Aetzkali und destillirt, wobei die Base vollständig innerhalb zweier Grade übergeht. Die Ausbeute beträgt 29 g.

Vorgang.

$$C_2H_5O.C_6H_4.NH.COCH_3 + H_2O = C_2H_5O.C_6H_4.NH_2 + CH_3COOH.$$

II. Darstellung (nach Riedel).

Ausgangsmaterialien: Diäthyldioxyazobenzol (S. 534), Zinnchlorür.

Man löst 170 g Zinnchlorür in 300 ccm concentrirter Salzsäure, trägt in die Lösung 100 g Diäthyldioxyazobenzol ein und erwärmt gelinde auf dem Wasserbade. Sobald das Diäthyldioxyazobenzol gelöst ist, macht man mit 180 g Aetznatron alkalisch und destillirt mit überhitztem Wasserdampf das Para-Amidophenetol ab.

Vorgang.

$$C_2H_5.O.C_6H_4\text{-}N{=}N\text{-}C_6H_4.O.C_2H_5 + 4H = 2C_2H_5.O.C_6H_4.NH_2.$$

III. Darstellung.

Ausgangsmaterialien: Chrysophenin, Zinkstaub.

In einem Kolben von ca. 2 l Inhalt werden 50 g Chrysophenin mit 250 ccm heissem Wasser und 100 g Zinkstaub unter gutem Umschütteln eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf leitet man durch das Reactionsprodukt Wasserdampf und verdichtet die übergehenden Dämpfe durch einen Liebig'schen Kühler. Das Destillat, welches aus p-Amidophenetol und Wasser besteht, wird mit wenig Aether ausgeschüttelt. Hierbei geht das p-Amidophenetol in den Aether, welchem man durch Schütteln mit 30 ccm verdünnter Salzsäure das p-Amidophenetol wieder entzieht. Nachdem man die von der Base wieder befreite Aethermenge noch einige Mal zur Extraction des wässerigen Destillats benutzt hat, ist dieses erschöpft. Die salzsaure Lösung hinterlässt beim Eindampfen zur Trockne das p-Amidophenetolchlorhydrat in grossen Blättern.

Vorgang.

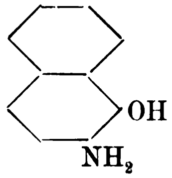
$$\underbrace{C_2H_5O.C_6H_4N{=}N\underset{\substack{|\\SO_3Na}}{C_6H_3}\text{-}CH{=}CH\text{-}\underset{\substack{|\\SO_3Na}}{C_6H_3}.N{=}N.C_6H_4.OC_2H_5}_{\text{Chrysophenin}} + 4H_2 =$$

$$\underbrace{2C_2H_5OC_6H_4NH_2}_{\text{p-Amidophenetol}} + \underbrace{H_2N\underset{\substack{|\\SO_3Na}}{C_6H_3}\text{-}CH{=}CH\text{-}\underset{\substack{|\\SO_3Na}}{C_6H_3}NH_2}_{\text{Diamidostilbendisulfosaures Natrium}}.$$

Prüfung.

p-Amidophenetol bilde ein wasserhelles, an der Luft sich etwas gelb färbendes Oel vom Siedepunkt 142—143°. Selbst eine sehr verdünnte wässerige oder wässerig alkoholische Lösung der Base oder ihrer Salze giebt mit einem Tropfen Eisenchloridlösung nach einigen Secunden eine intensiv rothviolette Färbung, die Permanganatlösungen ähnlich sieht. Das salzsaure Salz der Base bilde lange, weisse Prismen vom Schmelzpunkt 234°; eine Lösung des Salzes giebt mit Chlorkalklösung eine rothe Färbung und Fällung. Das Hydrochlorat ist in Wasser leicht löslich, schwerer in Salzsäure.

2-Amido-1-naphtol, $C_{10}H_9NO = 158,7$.



Litteratur: Liebermann u. Dittler, Liebig's Ann. 1876, **183**, 248; Liebermann u. Jacobson, Liebig's Ann. 1882, **211**, 55; Zincke u. Rathgen, Berichte 1886, **19**, 2483; Grandmougin u. Michel, Berichte 1892, **25**, 974.

Ausgangsmaterialien: Käufliches β-Nitroso-α-Naphtolnatrium (Gambin R von Holliday & Sons in Huddersfield); Zinnchlorür.

Requisiten: Gespannter Dampf.

Darstellung.

500 g β-Nitroso-α-naphtolnatrium (S. 393) werden in $2\frac{1}{2}$ l Wasser durch Einleiten von Dampf in Lösung gebracht und dann in eine heisse Lösung von 1100 g Zinnchlorür in 5 l concentrirter Salzsäure eingegossen. Man leitet nun so lange Dampf ein bis sich Alles gelöst hat und lässt nach Zugabe von weiteren 2 l concentrirter Salzsäure erkalten. Nach 24 Stunden saugt man das ausgeschiedene salzsaure Amidonaphtol ab, löst es in wenig siedendem Wasser unter Zusatz von etwas schwefliger Säure und fällt mit concentrirter Salzsäure.

Vorgang.

$$C_{10}H_6<^{NO}_{OH} + 4\,H = C_{10}H_6<^{NH_2}_{OH} + H_2O.$$

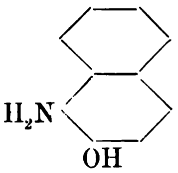
Die angewendete Menge Zinnchlorür ist etwas geringer als die Theorie verlangt und auf technischen, nicht ganz reinen Farbstoff berechnet.

Prüfung.

Salzsaures 2-Amido-1-naphtol krystallisirt in weissen, breiten Blättchen, die sich bald violett färben. Schüttelt man eine mit Ammoniak übersättigte Lösung des Salzes mit Luft, so färbt sie sich grün und es scheiden sich auf der Oberfläche violette, metallglänzende Häute von Imidooxynaphtalin: $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}NH\\ |\\ O\end{matrix}\right.$ aus; dieser Körper löst sich in Alkohol mit violetter Farbe und scheidet sich aus der Lösung als dunkelviolettes, sammetartiges Pulver aus.

Bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln (Eisenchlorid, Kaliumdichromat und Chromsäure) liefert das 2-Amido-1-naphtol kein Naphtochinon, sondern Dinaphtyl-β-Dichinon als gelbbraunes amorphes Pulver.

1-Amido-2-naphtol, $C_{10}H_9NO = 158{,}7$.



Litteratur: Stenhouse u. Groves, Liebig's Ann. 1877, **189**, 153; Liebermann u. Jacobson, Liebig's Ann. 1882, **211**, 48; Liebermann, Berichte 1883, **16**, 2862; Groves, Journ. chem. Soc. 1885, **45**, 296; Grandmougin u. Michel, Berichte 1892, **25**, 981.

Ausgangsmaterialien ad I: Technisches β-Naphtolorange (Orange II der Badischen Anilin- und Sodafabrik; Mandarin der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin); Zinnchlorür.
ad II: Gambin yellow von Holliday & Sons in Huddersfield; Zinnchlorür.

Requisiten: Gespannter Dampf.

I. Darstellung aus β-Naphtolorange.

Man rührt 1 kg technisches β-Naphtolorange in einem Porcellantopf in 5 l Wasser ein und bringt es durch Einleiten von Dampf in Lösung. Diese siedend heisse Lösung wird auf ein Mal in eine warme Lösung von 1100 g Zinnchlorür in 5 l Salzsäure (vom spec. Gew. 1,19), die sich in einem Topfe von etwa 12 l Inhalt befindet, eingegossen, wobei augenblicklich Reduction erfolgt und die

Lösung sich entfärbt. Unter gutem Umrühren lässt man noch 2 l kalte concentrirte Salzsäure einfliessen, filtrirt, sobald die Flüssigkeit sich auf 40—50° abgekühlt hat, das salzsaure Amidonaphtol ab und wäscht es mit verdünnter Salzsäure aus. Zur Reinigung löst man die Krystalle in wenig siedendem Wasser unter Zusatz von etwas schwefliger Säure und fällt mit concentrirter Salzsäure. Die Ausbeute an salzsaurem Salz beträgt ca. 500 g.

II. Darstellung aus α-Nitroso-β-naphtol (S. 395).

500 g 1-Nitroso-2-naphtolnatrium (käufliches Gambin Y von Holliday & Sons in Huddersfield) werden in 2½ l Wasser durch Einleiten von Dampf gelöst und diese Lösung in eine heisse Lösung von 1100 g Zinnchlorür in 5 l concentrirter Salzsäure eingegossen. Man leitet nun so lange Dampf ein bis sich Alles löst und lässt nach Zugabe von weiteren 2 l concentrirter Salzsäure erkalten. Man saugt nach 24 Stunden das ausgeschiedene salzsaure Amidonaphtol ab und reinigt es wie bei Darstellung I angegeben.

Vorgang.

ad I: $NaO_3S.C_6H_4.N{=}N.C_{10}H_6.OH + 4\,H = C_{10}H_6{<}^{OH}_{NH_2} + C_6H_4{<}^{NH_2}_{SO_3Na}$.

ad II: $C_{10}H_6{<}^{OH}_{NO} + 4\,H = C_{10}H_6{<}^{OH}_{NH_2} + H_2O$.

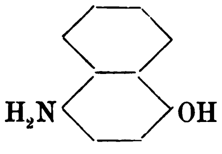
Die bei der Reduction angewendete Menge Zinnchlorür würde für ganz reine Ausgangsmaterialien nicht genügen, sie ist darauf berechnet, dass man die käuflichen, nicht weiter gereinigten Farbstoffe verwendet.

Prüfung.

1-Amido-2-naphtol bilde glänzende, selbst in siedendem Wasser sehr schwer lösliche Blättchen; in Ammoniak löst es sich mit gelber Farbe, die beim Schütteln mit Luft in dunkelbraun übergeht. Das salzsaure Salz bildet farblose Nadeln, die in verdünnter Salzsäure unlöslich sind und sich in 15 Theilen kochenden Alkohols lösen.

3 g salzsaures Amidonaphtol schlämme man mit einem Gemisch von 10 ccm Wasser und 3 ccm concentrirter Schwefelsäure auf und giesse die Mischung in eine durch eingeworfene Eisstücke kalt gehaltene Lösung von 1,5 g Kaliumdichromat in 30 ccm Wasser. Es scheidet sich sofort β-Naphtochinon (S. 200) als gelber Niederschlag aus, der nach dem Auswaschen und Trocknen bei 115—120° unter Schwärzung und Zersetzung erweicht.

1-Amido-4-naphtol, $C_{10}H_9NO = 158{,}7$.



Litteratur: Liebermann, Liebig's Ann. 1876, **183**, 247; **1882**, **211**, 61; Berichte 1881, **14**, 1796; Grandmougin u. Michel, **Berichte 1883**, **16**, 976; Seidel, Berichte 1892, **25**, 423.

Ausgangsmaterialien: Technisches α-Naphtolorange; Zinnchlorür.

Requisiten: Gespannter Dampf.

I. Darstellung des salzsauren Salzes.

1 kg technisches α-Naphtolorange (Orange I) wird in einem Porcellantopf in 5 l Wasser eingerührt und durch Einleiten von Dampf in Lösung gebracht. Diese siedend heisse Lösung wird auf ein Mal in eine warme Lösung von 1100 g Zinnchlorür in 5 l Salzsäure (vom spec. Gew. 1,19), die sich in einem Topfe von etwa 12 l Inhalt befindet, eingegossen, wobei augenblickliche Reduction erfolgt. Unter gutem Umrühren lässt man noch 2 l kalte concentrirte Salzsäure einfliessen, filtrirt, sobald die Flüssigkeit sich auf 40—50° abgekühlt hat, das salzsaure Amidonaphtol ab und wäscht es mit verdünnter Salzsäure aus. Man erhält 360 g trockenes Salz. Zur Reinigung löst man das Salz in warmem Wasser, unter Zusatz von etwas schwefliger Säure, filtrirt und fällt durch concentrirte Salzsäure wieder aus.

II. Darstellung der freien Base.

100 g salzsaures 1-Amido-4-naphtol werden mit einer Lösung von 140 g krystallisirtem Natriumacetat in 1 l heissem Wasser in der Wärme digerirt und die ausgeschiedene Basis nach dem Erkalten abgesaugt.

Vorgang.

Das p-Benzolsulfosäureazo-α-naphtolnatrium spaltet sich bei der Reduction in salzsaurer Lösung in Amidonaphtol, dessen salzsaures Salz in Salzsäure fast unlöslich ist, und in Sulfanilsäure, die ein leicht lösliches salzsaures Salz bildet:

$$HO_3S.C_6H_4\text{-}N{=}N\text{-}C_{10}H_6OH + 4H = \underset{\text{Amidonaphtol}}{C_{10}H_6{<}^{NH_2}_{OH}} + \underset{\text{Sulfanilsäure}}{C_6H_4{<}^{NH_2}_{SO_3H}}.$$

Die angewendete Menge von Zinnchlorür würde für einen 100%igen, chemisch reinen Farbstoff nicht ganz genügen.

Prüfung.

Salzsaures 1-Amido-4-naphtol bilde weisse Nadeln oder nadelförmige, sehr lang gestreckte Blättchen, die in Wasser leicht löslich sind, in Salzsäure sich nicht lösen. Das trockene Salz hält sich an Luft und Licht gut, feucht färbt es sich bald violett; seine Lösung färbt Fichtenholz orange.

Löse 2 g salzsaures Amidonaphtol in 100 ccm Wasser und 1 ccm concentrirter Schwefelsäure, gieb eine Lösung von 3 g Chromsäure in 50 ccm Wasser zu und koche: es tritt ein deutlicher Chinongeruch auf und die gelbe Flüssigkeit scheidet beim Erkalten gelbe Nadeln von α-Naphtochinon ab (S. 199).

VII. Amidoaldehyde, Amidoketone, Amidoacetale.

Amidoacetaldehyd, $C_2H_5NO = 58,9$.

$NH_2.CH_2.COH$.

Litteratur: E. Fischer, Berichte 1893, **26**, 92.

Der freie Amidoacetaldehyd ist wegen seiner leichten Zersetzlichkeit bisher noch nicht dargestellt worden. Von seinen Verbindungen lassen sich das Hydrochlorat und das Chloroplatinat nach folgenden Vorschriften darstellen.

I. Darstellung des salzsauren Amidoacetaldehyds.

Ausgangsmaterial: Amidoacetal (S. 475).

Requisiten: Ein Apparat zur Destillation im Vacuum.

Man löst 30 g reines Amidoacetal in 10 ccm Wasser und lässt die abgekühlte Lösung aus einem Tropftrichter zu 150 ccm concentrirter Salzsäure (vom spec. Gew. 1,19), die in einer Kältemischung abgekühlt sind, zutropfen. Die farblose Flüssigkeit bleibt bei Zimmertemperatur stehen, bis eine Probe derselben beim Kochen die 16fache Menge Fehling'scher Lösung reducirt, was meistens nach 4—5 Stunden eintritt. Man verdampft nun im Vacuum aus einem Bade, dessen Temperatur nicht über 40° steigen darf und erhält als Rückstand einen farblosen Syrup, der bei längerem Aufbewahren im Vacuum über Aetzkalk überschüssige Salzsäure verliert und zu einem zähen Gummi eintrocknet.

Verwendet man zur Spaltung des Amidoacetals statt concentrirter Salzsäure Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,49, so erhält man das bromwasserstoffsaure Salz des Amidoacetaldehyds von ganz ähnlichen Eigenschaften.

Vorgang.

$$NH_2.CH_2.CH.(OC_2H_5)_2 + H_2O = NH_2.CH_2.CHO + 2\,C_2H_5OH.$$

II. Darstellung des Chloroplatinates des Amidoacetaldehyds.

Ausgangsmaterialien: Salzsaurer Amidoacetaldehyd, alkoholische Platinchloridlösung.

Man löst 1 g des salzsauren Amidoacetaldehyds in 10 ccm absolutem Alkohol und giebt 12 ccm einer 40%igen alkoholischen Platinchloridlösung hinzu. Es scheidet sich das Chloroplatinat in gelben kleinen Nadeln ab, durch starke Abkühlung wird die Krystallisation beschleunigt. Man saugt die Krystalle ab und wäscht sie zunächst mit kaltem Alkohol und dann mit Aether.

Prüfung.

Salzsaurer Amidoacetaldehyd ist noch nicht krystallinisch erhalten worden. Das Salz wird von seinem Entdecker als zäher, farbloser Gummi beschrieben, der leicht löslich in Wasser ist, an feuchter Luft zerfliesst, auch in absolutem Alkohol leicht löslich ist und aus dieser alkoholischen Lösung durch Aether als Syrup gefällt wird. Versetzt man eine kalte, verdünnte, wässerige Lösung des Salzes mit Natronlauge, so bleibt sie farblos, beim Erwärmen färbt sie sich erst gelb, dann braun, während Ammoniak entweicht. Eine wässerige Lösung des Hydrochlorates färbt sich beim Kochen gelb, dann dunkelbraun, beim Verdampfen auf dem Wasserbade erhält man dann eine fast schwarze Masse, die Salmiak enthält und sich in Wasser nur theilweise, unter Hinterlassung einer braunen humusartigen Substanz, mit brauner Farbe auflöst. Wird eine ziemlich concentrirte, ganz kalte wässerige Lösung des salzsauren Amidoacetaldehyds mit überschüssigem Barythydrat versetzt, so fällt nach einiger Zeit eine Gallerte aus, die in warmem Wasser wieder löslich ist.

Eine alkoholische Lösung des Amidoacetaldehyds reducirt Fehling'sche Lösung sehr stark und auch ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung.

Das Chloroplatinat des Amidoacetaldehyds bildet sternförmig verwachsene gelbe Nadeln, die Krystallalkohol enthalten, leicht in Wasser und in erheblicher Menge in heissem Methylalkohol löslich sind.

Diamidoaceton, $C_3H_8ON_2 = 87{,}9$.

$NH_2.CH_2COCH_2.NH_2$.

Litteratur: Rügheimer, Berichte 1888, **21**, 3326; 1889, **22**, 1955; Rügheimer u. Mischel, Berichte 1892, **25**, 1562.

Ausgangsmaterialien: Hippursäureester (S. 484); Natriumäthylat (S. 344).

Darstellung.

50 g Hippursäureester werden mit 40 g trockenem Natriumäthylat langsam im Oelbade erhitzt, schliesslich 8 Stunden auf 160 bis 170°. Es destillirt Alkohol ab; man nimmt den Rückstand mit kaltem Wasser auf, filtrirt und wäscht mit etwas kaltem Wasser nach, wobei die Natriumverbindung des Dibenzamidodioxytetrols zurückbleibt. Man löst sie in kochendem Wasser, filtrirt von einer kleinen Menge ungelöst bleibenden Oeles ab und fällt die noch warme Lösung mit überschüssiger Salzsäure.

Das anfangs ölige, rasch krystallinisch erstarrende Dibenzamidodioxytetrol kann aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden. Man erhält lange, zu Rosetten vereinigte Nadeln des Körpers $C_{18}H_{11}N_2O_4$, der, bei 108—110° getrocknet, bei 137—138° schmilzt.

Gleiche Gewichtstheile concentrirte Schwefelsäure, Eisessig und Wasser werden gemischt und 80 g dieser Mischung mit 10 g Dibenzamidodioxytetrol bis zur vollständigen Lösung gekocht. Nach dem Erkalten schüttelt man die Flüssigkeit mehrmals mit Aether durch, um die Benzoësäure zu entfernen und versetzt die bleibende Flüssigkeit mit ziemlich viel Alkohol und Aether, wobei sich das Diamidoacetonsulfat ölig abscheidet. Die alkoholische Flüssigkeit wird abgegossen, das zähflüssige Sulfat in wenig Wasser gelöst, abfiltrirt und durch Fällen mit Alkohol gereinigt.

Vorgang.

$$\begin{array}{l} C_6H_5CONHCH-CO\,OC_2H_5 \\ \quad\;\; |\qquad\quad H \\ \quad\;\; H\qquad\quad | \\ H_5C_2O\,CO-CHNHCOC_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5CONHCH-CO \\ \qquad\qquad\;\; |\qquad | \\ \qquad\qquad CO-CHNHCOC_6H_5 \end{array}$$

2 Moleküle Hippursäureester — Dibenzamidodioxytetrol

$$+ 2\,C_2H_5OH.$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5CONHCH-CO \\ \qquad\qquad\;\; |\qquad | \\ \qquad\qquad CO-CHNHCOC_6H_5 \end{array} + 3\,H_2O = \begin{array}{r} 2\,C_6H_5COOH + CO_2 \\ + NH_2CH_2COCH_2NH_2. \end{array}$$

Prüfung.

Diamidoaceton, in freiem Zustande sehr leicht zersetzlich, bildet gut krystallisirende Salze, die in Wasser leicht löslich sind und durch Alkohol, Aether, Pikrinsäure sowie Platinchlorid aus ihren wässerigen Lösungen fällbar sind. Aus dem Sulfat entsteht mit Natronlauge und Benzoylchlorid das bei 190—191° schmelzende Benzenyldiamidoaceton.

Amidoacetal, $C_6H_{15}NO_2 = 132{,}75$.

$$H_2N.CH_2.CH<\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}.$$

Litteratur: Wohl, Berichte 1888, **21**, 616; Wolff, Berichte 1888, **21**, 1481; 1893, **26**, 1832; Marckwald, Berichte 1892, **25**, 2355; Komoll, Inaug.-Dissertation, Halle a. S. 1892, S. 94.

Ausgangsmaterialien: Chloracetal (S. 175); bei 0° gesättigtes Ammoniak.

Requisiten: Ein eiserner Autoklav.

Darstellung.

Man erhitzt 50 g Monochloracetal mit 500 ccm bei 0° gesättigten wässerigen Ammoniaks im eisernen Autoklaven 20 Stunden auf 130°. Das braun gefärbte Reactionsprodukt verdünnt man mit etwas Wasser und schüttelt 3—4 mal mit Aether aus, um unverändertes Monochloracetal und Diacetalamin zu entfernen und versetzt die vom Aether getrennte Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali. Das hierdurch abgeschiedene Amidoacetal wird mit gebranntem Marmor sorgfältig getrocknet. Bei der Destillation zeigt es den Siedepunkt 163°.

Vorgang.

Bei der Einwirkung von Monochloracetal auf Ammoniak entsteht hauptsächlich Amidoacetal:

$$Cl.CH_2CH(OC_2H_5)_2 + NH_3 = NH_2.CH_2CH(OC_2H_5)_2 + HCl.$$

Daneben entsteht Diacetalamin:

$$2\,CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2 + NH_3 = NH.[CH_2.CH(OC_2H_5)_2]_2 + 2\,HCl,$$

welches mit unangegriffenen Mengen von Chloracetal und sehr wenig Amidoacetal in dem ätherischen Auszug enthalten ist und durch fractionirte Destillation gewonnen werden kann.

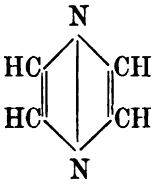
Prüfung.

Amidoacetal bilde eine farblose, bei 163° siedende Flüssigkeit von höchst unangenehmem Geruch, die in Wasser, Alkohol, Aether und in Chloroform sehr leicht löslich ist und beim Stehen an der Luft Kohlensäure absorbirt. Seine wässerige Lösung reagirt stark alkalisch und giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen, flockigen Niederschlag, mit Goldchlorid ein Oel, das bald zu gelben Täfelchen erstarrt. Durch Neutralisiren des Amidoacetals mit Salzsäure und Eindampfen erhält man das salzsaure Salz als farblosen Syrup, der im Exsiccator über Schwefelsäure krystallinisch erstarrt. Es ist sehr hygroskopisch, in Wasser, Alkohol und Alkoholäther leicht löslich und giebt in alkoholischer Lösung mit einer Lösung von Platinchlorid in Alkoholäther ein hexagonal krystallisirendes Platindoppelsalz, welches leicht löslich in heissem Wasser und in heissem

Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether und nicht hygroskopisch ist.

Durch Einwirkung von Säuren geht das Amidoacetal in Amidoacetaldehyd über.

Beim Destilliren von Amidoacetal mit wasserfreier Oxalsäure erhält man das Pyrazin,



, welches sich besser nach folgender Vorschrift darstellen lässt: In eine warme Lösung von 15 g Quecksilberchlorid in 35 ccm Wasser trägt man 5 g Amidoacetal ein und giebt dann etwas mehr concentrirte Salzsäure hinzu, als zur Lösung der ausgeschiedenen Quecksilberchloriddoppelverbindung nöthig ist. Man kocht 10 Minuten lang, filtrirt vom ausgeschiedenen Quecksilberchlorür ab und destillirt, nach dem Uebersättigen mit calcinirter Soda, mit Wasserdampf. Das Destillat macht man mit Salzsäure schwach sauer und giebt eine Lösung von 10 g Quecksilberchlorid in 150 ccm Wasser so lange hinzu, bis alles Pyrazin als fast völlig unlösliches Quecksilbersalz gefällt ist. Man saugt die ausgeschiedene Doppelverbindung ab, destillirt sie mit einer Lösung von 20 g Kaliumcarbonat in 20 ccm Wasser und versetzt das völlig neutrale Destillat mit festem Kaliumcarbonat. Das Pyrazin fällt als leicht bewegliches Oel aus, welches nach kurzer Zeit zu langen, weissen Nadeln erstarrt (Schmelzpunkt 55°, Siedepunkt 115°). Sein Goldsalz krystallisirt in gelben, glänzenden Blättchen und schmilzt bei 200°.

Amidocampher, $C_{10}H_{17}ON = 166{,}7$.

Litteratur: Cazeneuve, Bulletin 1841, [3] **1**, 561; 1841, **2**, 715; Schiff, Berichte 1880, **13**, 1404; Claisen u. Manasse, Liebig's Ann. 1893, **274**, 90.

Ausgangsmaterialien: Isonitrosocampher (S. 397); Zinkstaub.

Darstellung.

Man löst in mit langem Steigrohr verbundenem Kolben je 9 g Isonitrosocampher in 50 ccm Eisessig und 100 ccm Wasser. Zu der Flüssigkeit giebt man zunächst nur eine kleine Menge Zinkstaub; nach einigem Stehen kann dann ohne Gefahr zu lebhafter Einwirkung der Rest des Zinks (im Ganzen 18 g) zugeschüttet werden. Nachdem die Wasserstoffentwickelung sich etwas gemässigt, wird noch 1—2 Stunden erwärmt, darauf von dem unangegriffenen Zinkstaub abfiltrirt, mit Wasser verdünnt und Natronlauge so lange zugefügt,

bis sich das Zinkoxydhydrat wieder gelöst hat. Den als farbloses Oel ungelöst bleibenden Amidocampher nimmt man mit Aether auf, trocknet über geglühter Pottasche und lässt den Aether in einer kohlensäurefreien Atmosphäre verdunsten.

Vorgang.

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C{=}NOH \\ | \\ CO \end{matrix}\right. + 4H = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} CH.NH_2 \\ | \\ CO \end{matrix}\right. + H_2O.$$

Prüfung.

Amidocampher bildet eine paraffinartige Masse von nicht gerade starkem, aber doch (namentlich beim Erwärmen) deutlich erkennbarem, basischem (fischartigem) Geruch, die bei 243—245° siedet. Die Base bläut Lackmus, zieht aus der Luft Kohlensäure an und ist in Salzsäure leicht löslich. Sie reducirt Fehling'sche Lösung und ammoniakalisches Silbernitrat. In den meisten organischen Lösungsmitteln (Aethyl- und Methylalkohol, Benzol, Toluol, Aether, Essigäther und Ligroïn) ist der Amidocampher leicht löslich. Bei längerem Aufbewahren zersetzt er sich unter Ammoniakentwickelung. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Amidocamphers erhält man einen Niederschlag von salzsaurem Amidocampher, welcher aus wenig absolutem Alkohol in langen strahligen Nadeln krystallisirt, die bei 223—225° unter Bräunung schmelzen.

VIII. Amidocarbonsäuren.

Glycocoll, $C_2H_5NO_2 = 74,9$.

$NH_2.CH_2.COOH$.

Litteratur: Braconnot, Ann. chim. phys. 1820, [2] **13**, 114; Dessaignes, Liebig's Ann. 1846, **58**, 322; Perkin u. Duppa, Liebig's Ann. 1858, **108**, 112; Cahours, Liebig's Ann. 1858, **107**, 148; 1859, **109**, 30; Heintz, Liebig's Ann. 1882, **122**, 257; 1882, **124**, 297; v. Nencki, Berichte 1883, **16**, 2827; Mauthner u. Suida, Monatshefte 1888, **9**, 732; 1890, **11**, 373; Gabriel u. Kroseberg, Berichte 1889, **22**, 426; Kraut, Liebig's Ann. 1891, **266**, 295.

Ausgangsmaterialien: Monochloressigsäure, Ammoniakwasser von 26,5 Volumprocent, Kupfervitriol.

Requisiten: Ein Glasballon von etwa 20 l Inhalt; ein Rührwerk; gespannter Dampf.

Darstellung (nach Kraut).

In einen Ballon, der mit 12—13 l Ammoniakwasser von 26,5 Volumprocent beschickt ist, lässt man unter gutem Umrühren mittelst eines durch eine Wasserturbine in Umdrehung versetzten Porcellanquirls eine Lösung von 1 kg Monochloressigsäure in 1 l Wasser eintropfen. Nach 24stündigem Stehen bläst man durch Wasserdampf den grössten Theil des überschüssigen Ammoniaks ab und dampft auf dem Wasserbade bis zur völligen Entfernung des Ammoniaks ein. Die rückständige Lösung kocht man in einem Kolben mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd, welches man durch Versetzen einer Lösung von 1500 g krystallisirtem Kupfervitriol mit 1500 ccm 20%iger Natronlauge und Decantiren mit Wasser in genügender Reinheit gewonnen hat. Aus der tief blauen Lösung kann ein grosser Theil des Glycocollkupfers durch Krystallisation erhalten werden. Statt dessen kann man auch zur Trockne verdampfen, den Rückstand in 2 l Wasser lösen und 2 l wasserfreien Alkohols zusetzen. Es fällt nahezu alles Glycocollkupfer, aber noch kein Salmiak aus. Nach

24 Stunden filtrirt man das Glycocollkupfer ab und wäscht es nach einander mit Alkohol von 60, 80 und 90% bis zum Verschwinden der Chlorreaction und bis der Alkohol ungefärbt abfliesst, was gewöhnlich zusammenfällt.

Um aus dem Glycocollkupfer Glycocoll zu gewinnen löst man das Salz in Wasser, setzt etwas frisch gefälltes Thonerdehydrat zu, sättigt die Lösung mit Schwefelwasserstoff und kocht einige Minuten, worauf sich das Schwefelkupfer gut absetzt. Man filtrirt dasselbe ab und wäscht es mit heissem schwefelwasserstoffhaltigen Wasser aus, bis eine Probe des Filtrates beim Kochen mit Kupferoxyd farblos bleibt. Aus dem Filtrat krystallisirt das Glycocoll nach dem Einengen in farblosen Krystallen. Nur als letzte Mutterlauge bleibt ein geringer syrupartiger Rest. Manchmal enthalten die Krystalle eine kleine Menge einer Ammoniakverbindung. In diesem Falle kocht man die Lösung mit Aetzkalk bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches, fällt den gelösten Kalk mit Ammoniumcarbonat und dampft zur Krystallisation ein.

Die Ausbeute an Glycocoll beträgt ca. 400 g.

Vorgang.

$$Cl.CH_2.COOH + 2NH_3 = NH_2.CH_2.COOH + NH_4Cl.$$

Um die Bildung von Glycolsäure zu vermeiden, ist es nothwendig, die Chloressigsäure mit einem grossen Ueberschuss von concentrirtem Ammoniak zu behandeln. Es bildet sich dann sofort und reichlich Glycocoll, welches man durch gutes Umrühren der Einwirkung der Monochloressigsäure entziehen muss, da es durch diese leicht verändert werden kann.

Der Zusatz von frisch gefälltem Thonerdehydrat bei der Zerlegung des Glycocollkupfers mit Schwefelwasserstoff dient dazu, die Abscheidung des Schwefelkupfers zu befördern und zu verhindern, dass dasselbe in colloidaler Form gelöst oder in der Flüssigkeit vertheilt bleibt. Seine Anwendung ist überflüssig, wenn man salzsaures Glycocoll darstellen will, also die vorher mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit Schwefelwasserstoff fällt.

Prüfung.

Glycocoll bilde grosse monokline Krystalle von süssem Geschmack, die bei 228° sich bräunen und bei 232—236° mit dunkler Purpurfarbe schmelzen. Es ist löslich in 4,3 Theilen kalten Wassers, in 930 Theilen Alkohol vom spec. Gew. 0,828 und unlöslich in absolutem Alkohol. Die neutral reagirende wässerige Lösung des Glycocolls färbt sich mit Eisenchloridlösung tief roth. Mit Salzsäure und mit Salpetersäure bildet es gut krystallisirende, leicht lösliche Salze. Beim Erhitzen mit Baryt entsteht Methylamin und Kohlensäure, durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht Glycolsäure.

Salzsaurer Amidoessigester, $C_4H_{10}O_2NCl = 139,2$.

$HClNH_2.CH_2.COOC_2H_5$.

Synonyma: Salzsaurer Glycocolläthylester, Glycinesterchlorhydrat.

Litteratur: Horsford, Liebig's Ann. 1846, **60**, 20; Kraut, Liebig's Ann. 1875, **177**, 267; 1876, **182**, 172; Curtius, Berichte 1883, **16**, 754; Curtius u. Göbel, Journ. f. prakt. Chem. 1888, [2] **37**, 159.

Ausgangsmaterialien: Glycocoll (S. 478); käuflicher absoluter Alkohol.

Darstellung.

20 g sehr fein gepulvertes Glycocoll wird in 200 ccm käuflichem absoluten Alkohol suspendirt und ein kräftiger Strom von trockenem Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Unter Erhitzung geht das Glycocoll in Lösung und beim Wiedererkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von schneeweissem salzsauren Amidoessigester. Man giesst die heisse Lösung in eine flache Porcellanschale und lässt auf dem Wasserbade zur Trockne eindampfen. Der Rückstand wird nochmals mit etwas Alkohol durchgerührt, wieder zur Trockne gedampft, fein gepulvert und bei 90—100° getrocknet. Die Ausbeute entspricht der theoretischen und beträgt 35—36 g.

Vorgang.

$$NH_2.CH_2\text{-}COOH + C_2H_5.OH + HCl = HClNH_2.CH_2.COOC_2H_5 + H_2O.$$

Der beträchtliche Ueberschuss an Alkohol ist nöthig um das bei der Reaction entstehende Wasser zu binden und eine vorzeitige Ausscheidung des salzsauren Glycocolläthylesters zu verhindern.

Prüfung.

Der salzsaure Glycocollester ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser, auch leicht löslich in Alkohol und krystallisire daraus in langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 144°.

Löse 1 g des Esters in 1 ccm Wasser, bringe dazu 0,83 g Silberoxyd und schüttle mit Aether aus. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit kohlensaurem Kali und Verdunsten des Aethers durch trockene Luft hinterbleibt der freie Aethyläther des Glycocolls als farbloses Oel von eigenthümlichem, an Cacao erinnernden Geruch. Ueber die Einwirkung von Nitrit vgl. S. 524.

Acetursäure, $C_4H_7O_3N = 116,8$.

$CH_3CO\text{-}NH\text{-}CH_2COOH$.

Synonymon: Acetylglycin.

Litteratur: Kraut u. Hartmann, Liebig's Ann. 1865, **133**, 105; Jazukowitsch, Zeitschr. f. Chem. **1868**, 79; Curtius, Berichte 1884, **17**, 1665; Radenhausen, Inaug.-Dissertation, Kiel 1893, S. 23.

Ausgangsmaterialien: Glycocoll (S. 478); Essigsäureanhydrid.

Darstellung.

Man bringt 75 g fein pulverisirtes, trockenes Glycocoll mit 110 g reinem Essigsäureanhydrid in einem geräumigen Kolben zusammen und erwärmt unter Umschwenken auf dem Wasserbade.

Die eintretende Reaction zeigt sich dadurch an, dass die Masse eine schwach gelbe Farbe annimmt, worauf dieselbe unter lebhaftem Aufschäumen und starker Erhitzung breiig wird. Der Process ist alsbald beendet. Sobald das Aufschäumen beginnt, nimmt man den Kolben vom Wasserbad fort und kühlt schnell ab, damit die Erhitzung nicht zu stark wird. Die ganze Masse erstarrt zu einem gelben Brei, der aus fast reiner Acetursäure besteht. Man löst das Produkt in nicht zu viel heissem Wasser und leitet zur Entfernung der braunrothen Färbung vorsichtig Chlorgas ein, bis die Farbe eben hellgelb geworden ist. Aus dieser Lösung scheidet sich reine Acetursäure in derben Krystallen ab.

Die Ausbeute beträgt etwa 110 g.

Bei Anwendung von ganz reinem Ausgangsmaterial tritt die braune Farbe nicht auf, sondern das Produkt färbt sich nur schwach gelb, so dass schon durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Wasser ganz reine Acetursäure erhalten wird.

Die verschiedenen Mutterlaugen verarbeitet man am besten gleichzeitig, indem man eindampft und etwa wieder eintretende Braunfärbung nochmals durch Chlor vertreibt.

Vorgang.

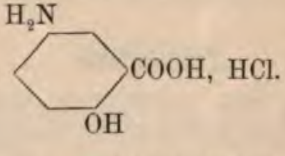
$$NH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH + (CH_3CO)_2O = CH_3CO\text{-}NH\text{-}CH_2COOH + CH_3.COOH.$$

Prüfung.

Acetursäure bilde lange, derbe Krystalle, die bei 205—206° schmelzen. Ein Theil der Säure löst sich in 37 Theilen Wasser von 15°; sie ist ziemlich löslich in kaltem absoluten Alkohol, unlöslich in Aether und in Benzol, sehr wenig löslich in Chloroform, Aceton und in Eisessig. Sie bildet nicht nur mit Basen, sondern auch mit Mineralsäuren Salze; die letzteren sind aber sehr unbeständig. Beim

Kochen mit Alkalien oder Säuren zerfällt die Acetursäure in Glycocoll und Essigsäure. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothe, mit Phenol und unterchlorigsauren Salzen eine blaue Färbung.

Salzsaure Amidosalicylsäure, $C_7H_8NO_3Cl = 189,1$.



Synonyma: m-Amidosalicylsäure, $COOH:OH:NH_2 = 1:2:5$.

Litteratur: Beilstein, Liebig's Ann. 1864, **130**, 243; Hübner, Liebig's Ann. 1879, **195**, 18; Schmitt, Jahresber. **1864**, 383; Dierbach, Liebig's Ann. 1893, **273**, 117.

Ausgangsmaterial: Chrysamin G.

Darstellung.

100 g Chrysamin G werden in einem Zweiliterkolben mit 1 l heissem Wasser übergossen. Dann trägt man in die Mischung unter kräftigem Umschütteln 200 g Zinkstaub ein und erhitzt auf dem Wasserbade unter Zugabe von 200 ccm verdünnter Ammoniakflüssigkeit. Der Farbstoff reducirt sich und die Lösung wird allmählich ganz farblos. Das Ende der Reaction, welches nach ungefähr 2 Stunden eintritt, lässt sich auch daran erkennen, dass sich plötzlich grosse Mengen von Wasserstoffgas durch die Einwirkung des Ammoniaks auf den Zinkstaub entwickeln, während vorher sämmtlicher Wasserstoff zur Reduction des Farbstoffs verbraucht wird. Sodann giebt man die Mischung in eine Schale aus Eisen oder Nickel, erhitzt einige Minuten unter Umrühren zum kräftigen Kochen, um das Ammoniak zu verjagen, fügt 10 ccm concentrirte Natriumdisulfitlösung und hierauf so lange Sodalösung in kleinen Portionen zu, als sich noch Ammoniak entwickelt. Man gebraucht hierzu ca. 30 ccm Sodalösung. Nun decantirt man heiss auf ein Nutschenfilter und wäscht mit etwa ½ l heissem Wasser nach. Das gesammte Filtrat wird rasch auf 150 ccm eingedampft und mit ca. 50 ccm 50%iger Essigsäure angesäuert. Die ausgefallene Amidosalicylsäure saugt man ab und wäscht mit wenig Wasser nach. Man erhält so etwa 45—50 g rohe Säure. Zur Ueberführung in das salzsaure Salz löst man die Amidosalicylsäure noch feucht in ca. 200 ccm heisser verdünnter Salzsäure, filtrirt und lässt erkalten. Hierbei scheidet sich die salzsaure Amidosalicylsäure in weissen Nadeln aus; die Ab-

scheidung wird vervollständigt, wenn man der Flüssigkeit ihr halbes Volumen concentrirte Salzsäure zufügt.

Vorgang.

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{NaOOC}{HO}\!>\!H_3C_6\text{-}N{=}N\text{-}H_4C_6\text{-}C_6H_4\text{-}N{=}N\text{-}C_6H_3\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{COONa} + 8\,H =$$

$$H_2N\text{-}C_6H_4\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2 + 2\,H_2N.C_6H_3\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{COONa}.$$

Das Chrysamin G wird durch nascirenden Wasserstoff in Benzidin und Amidosalicylsäure gespalten.

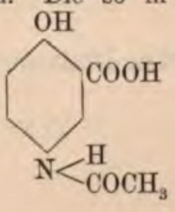
Die Entfernung des bei der Reduction zugesetzten Ammoniaks ist nothwendig, damit das Zink aus der Lösung ausfällt. Diese Fällung wird durch den kleinen Sodazuschuss vervollständigt. Der Zusatz von Natriumdisulfit zu den Lösungen der Amidosalicylsäure hat den Zweck die spontane Oxydation, welche namentlich bei unreinen Lösungen der Säure sehr rasch eintritt, hintanzuhalten.

Prüfung.

Salzsaure Amidosalicylsäure bilde weisse Nadeln und löse sich leicht und ohne Rückstand in Wasser. Concentrirte Natriumacetatlösung erzeugt in solchen Lösungen eine Fällung der freien, leicht veränderlichen Amidosalicylsäure, welche in atlasglänzenden Nadeln oder Blättchen krystallisirt. Amidosalicylsäure wird von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln kaum aufgenommen, auch in kaltem Wasser ist sie schwer, in heissem leicht löslich.

Die wässerige Lösung der salzsauren Amidosalicylsäure, sowie die der freien Amidosalicylsäure wird selbst in grosser Verdünnung durch einen Tropfen Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Beim längeren Stehen geht diese Färbung durch violett in braun über.

Koche 1 g trockene Amidosalicylsäure oder eine Mischung von 1 g salzsaurer Amidosalicylsäure und 1 g wasserfreiem Natriumacetat mit einer Mischung von 5 ccm Eisessig und 5 ccm Acetanhydrid in einem Kölbchen ½ Stunde am Rückflusskühler, verdampfe die überschüssige Essigsäure in einem Schälchen auf dem Wasserbade und krystallisire den Rückstand aus Alkohol um. Die so in farblosen Krystallen erhaltene Acetylamidosalicylsäure



schmilzt bei 218°.

Hippursäureäthylester, $C_{11}H_{13}NO_3 = 206,6$.

C_6H_5-CO-HN-CH_2-$COOC_2H_5$.

Litteratur: Conrad, Journ. prakt. Chem. 1877, [2] **15**, 247; Curtius, Berichte 1884, **17**, 1663; Küsel, Inaug.-Dissertation, Kiel **1894**, S. **16**.

Ausgangsmaterialien: Hippursäure, absoluter Alkohol.

Darstellung.

In einem Kolben von ca. $1\frac{1}{2}$ l Inhalt werden 200 g Hippursäure in 450 ccm absoluten Alkohol eingetragen. Nun leitet man so lange Chlorwasserstoff ein bis die Hippursäure vollkommen gelöst ist.

Nach einiger Zeit giesst man die salzsäurehaltige Lösung in Wasser, wobei sich der Ester in festem Zustande abscheidet. Man saugt ab und nimmt mit Aether auf. Die ätherische Lösung wird zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Natronlauge geschüttelt um Alkohol und Salzsäure zu entfernen, im Scheidetrichter isolirt und über geschmolzenem kohlensaurem Kali getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt der reine Ester.

Vorgang.

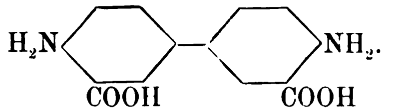
$$C_6H_5CO.HNCH_2COOH + C_2H_5(OH) = C_6H_5CO.HNCH_2COOC_2H_5 + H_2O.$$

Prüfung.

Hippursäureäthylester krystallisire aus siedendem Wasser in langen Nadeln, welche bei 60,5° schmelzen. Oberhalb 180° destillirt der Ester unter Zersetzung. Sein spec. Gew. beträgt bei 23° 1,043.

Beim Erhitzen mit Harnstoff auf 140° wird Hippurylharnstoff gebildet, mit Phosphorchlorid Hippuroflavin (S. 517).

Ortho-Diamidodiphensäure, $C_{14}H_{12}N_2O_4 = 271,4$.



Litteratur: Griess, Berichte 1874, 7, 1612; Badische Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen a. Rh., D. R.-P. Nr. 43524 v. 28. October 1886 (Friedländer, Theerfarbenfabrikation II, 449).

Ausgangsmaterialien: o-Nitrobenzoësäure (S. 368); Zinkstaub.

Darstellung.

200 g o-Nitrobenzoësäure werden mit 150 ccm 34%iger Natronlauge (spec. Gew. 1,3746) in einem Porcellanbecher von 1 l Inhalt im siedenden Wasserbade erhitzt. In die heisse Flüssigkeit trägt man allmählich 200 g Zinkstaub in kleinen Portionen ein und fährt mit dem Erhitzen fort, bis eine mit Wasser aufgekochte Probe eine farblose Lösung giebt. Dann filtrirt man in eine Mischung von 300 ccm concentrirter Salzsäure und 200 ccm Wasser und kocht auf. Beim Erkalten scheidet sich die salzsaure Amidodiphensäure fast vollständig aus, man saugt sie ab und reinigt sie durch Auflösen in Ammoniak und Ausfällen mit verdünnter Essigsäure.

Vorgang.

Bei der Reduction geht o-Nitrobenzoësäure zunächst in o-Hydrazobenzoësäure über:

$$2\,C_6H_4.NO_2.COOH + 10\,H = \begin{array}{l} NH.C_6H_4.COOH \\ | \\ NH.C_6H_4.COOH \end{array} + 4\,H_2O,$$

welche beim Kochen mit Salzsäure sich in o-Diamidodiphensäure umlagert:

$$\begin{array}{l} NH.C_6H_4.COOH \\ | \\ NH.C_6H_4.COOH \end{array} = \begin{array}{l} NH_2.C_6H_3.COOH \\ | \\ NH_2.C_6H_3.COOH \end{array}.$$

Prüfung.

o-Diamidodiphensäure fällt aus salzsaurer Lösung durch Zusatz von Natriumacetat, aus alkalischer auf Zusatz von Essigsäure in feinen Nadeln aus, die in Alkohol und in Aether selbst in der Siedehitze nur wenig löslich sind.

Das Platinsalz der o-Diamidodiphensäure erhält man auf Zusatz von Platinchloridlösung zu einer Lösung der Amidosäure in verdünnter Salzsäure in hellgelben Nadeln, die im Wasser so gut wie ganz unlöslich sind. Die Tetrazoverbindung der o-Diamidodiphensäure liefert Baumwollfarbstoffe wie Benzidin.

IX. Hydrazine.

Hydrazinsulfat, $N_2H_6SO_4 = 129,8$.

$NH_2\text{-}NH_2 + H_2SO_4$.

Synonymon: Sulfat des Diamids.

Litteratur: Curtius u. Jay, Journ. prakt. Chem. 1889, [2] **39**, 30; Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh., D. R.-P. Nr. 59241 v. 6. Januar 1891; Thiele, Liebig's Ann. 1892, **270**, 31; Jay u. Curtius, Berichte 1894, **27**, 775.

I. Darstellung aus Diazoessigester.

Ausgangsmaterialien: Diazoessigester (S. 524), Eisenvitriol, Natronlauge.

In einem Kolben von 2 l Inhalt werden 350 g Eisenvitriol in 300 ccm Wasser gelöst und zu der Lösung 600 g Natronlauge (1:14) hinzugefügt. Zu diesem Gemisch giebt man 50 g Diazoessigester und schüttelt etwa 20 Minuten unter gelindem Erwärmen bis auf 40° um. Der Kolbeninhalt darf zuletzt nicht mehr nach Diazoessigester riechen; eine abfiltrirte Probe muss wasserhell sein und beim Ansäuern keine wesentliche Gasentwickelung zeigen. Die Flüssigkeit wird auf dem Nutschenfilter abfiltrirt, der Rückstand 4mal mit warmem Wasser ausgewaschen und die Gesammtlösung mit Salzsäure sauer gemacht. Man tropft dann unter gutem Umschütteln so lange Benzaldehyd (70—80 g) hinzu, als sich der ausfallende Niederschlag noch vermehrt und lässt im verschlossenen Gefässe einige Tage stehen. Sodann saugt man auf dem Nutschenfilter das ausgefallene Benzalazin ab, wäscht es mit Wasser aus und krystallisirt die Substanz aus möglichst wenig heissem 90%igen Alkohol so oft um, bis sie den scharfen Schmelzpunkt 93° zeigt. Nun bringt man das Produkt in eine geräumige Retorte, setzt etwas mehr verdünnte reine Schwefelsäure (1:5) zu, als zur Zerlegung des Benzalazins in Benzaldehyd und Hydrazin erforderlich ist und leitet so lange Wasserdampf ein, bis kein Benzaldehyd mehr übergeht.

Nach dem Eindampfen der in der Retorte zurückgebliebenen, farblosen Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten reines Hydrazinsulfat aus.

Vorgang.

Bei der Reduction des Diazoessigesters in alkalischer Lösung bildet sich zuerst der Ester der Hydrazinessigsäure

$$\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>CH\text{-}COOH + H_2 = \begin{matrix} NH \\ | \\ NH \end{matrix}\!\!>CH.COOH,$$

Diazoessigsäure — Hydrazinessigsäure

welche durch Säuren sofort in Hydrazin und Glyoxylsäure gespalten wird:

$$\begin{matrix} NH \\ | \\ NH \end{matrix}\!\!>CH\text{-}COOH + H_2O = N_2H_4 + \begin{matrix} CHO \\ | \\ COOH \end{matrix}.$$

Die Abscheidung des Hydrazins aus der sauren Flüssigkeit geschieht in Form des Benzalazins $C_6H_5\text{-}C{=}N\text{-}N{=}C\text{-}C_6H_5$, welches in Wasser und kalten verdünnten Säuren ganz unlöslich ist, aber beim Kochen mit Schwefelsäure wieder in Benzaldehyd und Hydrazin zerfällt.

II. Darstellung aus Amidoguanidin.

Ausgangsmaterialien: Die bei der Reduction von Nitroguanidin erhaltene Lösung von Amidoguanidinacetat (S. 488); Natriumhydroxyd.

Die aus 208 g Nitroguanidin erhaltene Lösung von Amidoguanidinacetat wird auf 1200 ccm eingedampft, mit 500 ccm einer Lösung von Aetznatron versetzt, welche 260 g Natriumhydroxyd enthält und in einem Kolben am Rückflusskühler 8—10 Stunden gekocht. Um das sonst eintretende heftige Stossen zu vermeiden, bettet man den Kolben in Eisenfeile ein. Durch den Kühler entweicht ein Strom von Ammoniak ohne eine Spur von Hydrazin. Die erkaltete Flüssigkeit wird von dem ausgeschiedenen Natriumcarbonat abgegossen und mit 260 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt. Bereits in der Hitze fällt reichlich Hydrazinsulfat aus, dessen Menge sich beim Erkalten noch vermehrt. Nach einmaligem Umkrystallisiren ist das Salz rein. Die Ausbeute beträgt nach Thiele gegen 90% vom Gewicht des angewandten Nitroguanidins.

Vorgang.

Die Spaltung des Amidoguanidins erfolgt in zwei Phasen:

$$NH{=}C<\begin{matrix} NH.NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + H_2O = CO<\begin{matrix} NH.NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + NH_3.$$

Amidoguanidin — Semicarbazid

Das Zwischenprodukt Semicarbazid zerfällt nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Semicarbazid}}{CO{<}^{NH\text{-}NH_2}_{NH_2}} + H_2O = CO_2 + NH_3 + NH_2\text{-}NH_2.$$

Prüfung.

Hydrazinsulfat krystallisire wasserfrei in dicken, glasglänzenden, optisch zweiaxigen Tafeln oder langen, dünnen Prismen, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich sind. Dieselben sind unlöslich in Alkohol. 100 Theile Wasser von 22° lösen 3,055 Theile Hydrazinsulfat. Spec. Gew. 1,378. Hydrazinsulfat schmilzt bei 254° unter Gasentwickelung. Im Reagensrohr über der Flamme erhitzt schmilzt es unter explosionsartiger Gasentwickelung und zerfällt durch weiteres Erhitzen in schwefligsaures Ammonium, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und grosse Mengen von Schwefel. Hydrazinsulfat reducirt Fehling'sche Lösung. Bei der Destillation mit Kalilauge bildet sich Hydrazinhydrat.

Hydrazin verbindet sich sehr leicht mit Aldehyden und Ketonen zu meist schwerlöslichen Verbindungen, die als Azine bezeichnet werden.

Ueber die Verbindung des Hydrazins mit Benzoïn siehe S. 175.

Salzsaures Amidoguanidin, $CN_4H_7Cl = 110{,}4$.

$$C\begin{cases} NH\text{-}NH_2 \\ =NH \\ NH_2 \end{cases}, HCl.$$

Litteratur: Thiele, Liebig's Ann. 1892, **270**, 23.

Ausgangsmaterialien: Nitroguanidin; Zinkstaub; Eisessig; concentrirte Salzsäure.

Darstellung.

208 g Nitroguanidin (1 Mol.) werden mit 700 g Zinkstaub und soviel Wasser und Eis vermischt, dass ein dicker Brei entsteht. In diesen trägt man unter Umrühren 124 g käuflichen Eisessig, der zuvor mit etwa seinem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, ein, und sorgt durch reichliches Zugeben von Eis, dass die Temperatur während dessen 0° nicht überschreitet. Wenn alle Essigsäure eingetragen ist, was in 2—3 Minuten geschehen sein kann, lässt man die Temperatur freiwillig langsam auf 40° steigen. Die Flüssigkeit wird dabei dick und nimmt eine gelbe Farbe an. Man erhält bei 40—45°, bis eine Probe mit Eisenoxydulsalz und Natronhydrat keine

Rothfärbung mehr zeigt. Zum Schluss tritt gewöhnlich eine Gasentwickelung ein und es steigt ein grossblasiger Schaum an die Oberfläche.

Man filtrirt ab, versetzt das mit den Waschwässern vereinigte Filtrat mit 25 ccm concentrirter Salzsäure und dampft zuerst über offenem Feuer, zuletzt auf dem Wasserbade soweit als möglich ein, versetzt mit Alkohol und dampft abermals zur Entfernung des Wassers ein. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgekocht, wobei etwas Salmiak zurückbleibt; das Filtrat scheidet beim Erkalten gelbliche Krusten von salzsaurem Amidoguanidin ab, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle rein erhalten wird. Die Mutterlaugen liefern durch Eindampfen noch etwas desselben Salzes, bei weiterem Concentriren schiesst salzsaures Guanidin an.

Vorgang.

$$C\begin{cases} NH.NO_2 \\ NH \\ NH_2 \end{cases} + 3H_2 = C\begin{cases} NH.NH_2 \\ NH \\ NH_2 \end{cases} + 2H_2O.$$

Prüfung.

Amidoguanidinchlorhydrat krystallisire aus verdünntem Alkohol in grossen, dicken Prismen. Der Schmelzpunkt, welcher durch die geringsten Spuren von anhaftendem Wasser sehr heruntergedrückt wird, liegt bei 163°. Amidoguanidinchlorhydrat ist ausserordentlich löslich in Wasser, ohne indess zerfliesslich zu sein. In Alkohol ist es schwerer, in Aether gar nicht löslich.

Löse 0,5 g salzsaures Amidoguanidin in 5 ccm Alkohol und gieb hierzu eine alkoholische Lösung von 1,2 g Platinchlorid. Es entsteht sofort das Platindoppelsalz des Amidoguanidins $(CH_6N_4HCl)_2PtCl_4$ als gelber Niederschlag, welcher unter Gasentwickelung bei 145—146° schmilzt.

Amidoguanidinnitrat, $CN_5H_7O_3 = 136,9$.

$$C\begin{cases} NH\text{-}NH_2 \\ NH \\ NH_2 \end{cases}, HNO_3.$$

Litteratur: Thiele, Liebig's Ann. 1892, **270**, 25.

Ausgangsmaterialien: Nitroguanidin; Zinkstaub; Eisessig; concentrirte Salpetersäure.

Darstellung.

Man verfährt wie bei der Darstellung von salzsaurem Amidoguanidin (S. 488), nur mit dem Unterschiede, dass man die aus

208 g Nitroguanidin erhaltene Acetatlösung (statt mit 25 ccm Salzsäure) mit 20 ccm concentrirter Salpetersäure versetzt und die Flüssigkeit soweit eindampft, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten reichlich Krystalle absetzt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Alkohol gewaschen. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser ist das Salz rein. Die Ausbeute beträgt 180—190 g.

Prüfung.

Amidoguanidinnitrat krystallisire aus Wasser in grossen, glänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 144°, aus Alkohol, in dem es schwer löslich ist, in Nadeln.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidoguanidinnitrat entsteht Diazoguanidinnitrat (S. 522).

Phenylhydrazin, $C_6H_8N_2 = 107{,}8$.

$C_6H_5.NH\text{-}NH_2$.

Litteratur: E. Fischer, Liebig's Ann. 1878, **190**, 67; Berichte 1884, **17**, 572; V. Meyer u. Lecco, Berichte 1883, **16**, 2976; Reychler, Berichte 1887, **20**, 2463.

Ausgangsmaterialien: Anilin, Natriumnitrit, Natriumdisulfitlösung (40 %).

Requisiten: Eis.

Bei der Destillation selbst von reinem Phenylhydrazin tritt immer etwas Anilin und Ammoniak auf, indem ein Theil der Base auf Kosten eines anderen Theils reducirt wird. Um ganz reines Phenylhydrazin zu erhalten, wird es sich daher empfehlen, die Destillation stets im Vacuum auszuführen.

Darstellung.

260 ccm 40%iger Natriumdisulfitlösung werden mit 200 ccm einer 25%igen Natronlauge (spec. Gew. 1,25) neutralisirt und nach dem Wiedererkalten durch Einwerfen von ½ kg fein zerstossenem Eis auf 0° abgekühlt. Dann stellt man eine Diazobenzolchloridlösung her, indem man in eine mit Eis abgekühlte Lösung von 100 ccm Anilin in 210 ccm concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1,19) (oder ca. 240 ccm rohe Salzsäure) und 400 ccm Wasser eine Lösung von 75 g Natriumnitrit in 150 ccm Wasser einfliessen lässt. Diese Diazobenzolchloridlösung wird sofort unter Umrühren in die Natriumsulfitlösung eingetragen. Ohne die nun beginnende, meist von Gasentwickelung begleitete Abscheidung des diazobenzolsulfonsauren Natriums abzuwarten, setzt man unter Umrühren allmählich 100 g Zinkstaub zu, wobei sich die Flüssigkeit wieder heller färbt. Schliesslich erwärmt man auf dem Volhard'schen Gasofen gelinde und tropft

dabei so lange 50%ige Essigsäure (etwa 140 ccm) zu, bis die Lösung vollkommen entfärbt und wasserhell geworden ist. Dann kocht man auf, trennt von dem überschüssigen Zinkstaub durch ein Faltenfilter, engt etwas ein und versetzt die heisse Lösung mit 1/3 ihres Volumens an stark rauchender Salzsäure. Die Flüssigkeit erstarrt sofort zu einer schwach braun gefärbten Krystallmasse von salzsaurem Phenylhydrazin, das nach dem Erkalten von der Mutterlauge durch Absaugen und Abpressen befreit wird. Beim Eindampfen der salzsauren Mutterlaugen auf ein kleines Volumen erhält man noch eine zweite geringe Krystallisation, welche mit der ersten vereinigt werden kann. Zur Isolirung der freien Base versetzt man das noch feuchte Salz in einem Kolben mit 250 ccm 25%iger Natronlauge und erhitzt auf dem Wasserbade, bis sich die freie Base ölig abscheidet. Man lässt das ausgeschiedene Kochsalz absitzen und trennt das röthlich braun gefärbte Oel von der unteren alkalisch wässerigen Schicht im Scheidetrichter. Die Base wird mit frisch geglühtem kohlensauren Kali sorgfältig getrocknet, von dem Salz abgegossen und über freier Flamme destillirt. Das Quecksilber steigt rasch auf 200° und der bis 240° übergehende Antheil besteht der Hauptmenge nach aus Phenylhydrazin. Das vom Destillat absorbirte Ammoniak entfernt man durch Aufbewahren der Base über Schwefelsäure im Vacuum. Die zweite Destillation liefert dann ein zwischen 225—240° siedendes Produkt, welches durch starkes Abkühlen und Abgiessen des flüssig gebliebenen Antheils von den ausgeschiedenen Krystallen noch weiter gereinigt werden kann.

100 g Anilin geben durchschnittlich 75—80 g Hydrazin.

Vorgang.

$$C_6H_5NH_2,\ HCl + NaNO_2 + HCl = \underset{\text{Diazobenzolchlorid}}{C_6H_5N{=}NCl} + NaCl + 2H_2O.$$

$$C_6H_5N{=}NCl + Na_2SO_3 = \underset{\text{Diazobenzolsulfonsaures Natron}}{C_6H_5.N{=}N.SO_3Na} + NaCl.$$

$$C_6H_5.N{=}N.SO_3Na + H_2 = \underset{\text{Phenylhydrazinsulfonsaures Natron}}{C_6H_5.NH\text{-}NH.SO_3Na}.$$

$$C_6H_5.NH\text{-}NH.SO_3Na + HCl + H_2O = \underset{\text{Salzsaures Phenylhydrazin}}{C_6H_5.NH\text{-}NH_2,\ HCl} + NaHSO_4.$$

Bei der Destillation entweichen gewisse Mengen Ammoniak, welche das Schwanken des Siedepunkts veranlassen und von der Zersetzung complicirter, in der Rohbase enthaltener Substanzen herrühren. (Vgl. indessen auch die Bemerkung auf S. 490.)

Prüfung.

Phenylhydrazin bilde monokline Krystalle, welche bei ca. 23° schmelzen. Der Siedepunkt des Phenylhydrazins liegt zwischen 233 und 234°. An der Luft färbt es sich durch Oxydation bald roth bis dunkelbraun. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in

heissem, sehr leicht in Alkohol und Aether, fast unlöslich in concentrirter Natronlauge. Phenylhydrazin ist mit Wasserdämpfen flüchtig und verbindet sich mit 1 Molekül einer einbasischen Säure zu Salzen.

Fehling'sche Lösung wird schon in der Kälte unter Entwickelung von Stickstoff und Abscheidung von Kupferoxydul reducirt, wobei sich Anilin und Benzol bilden; Kupfersulfatlösung oxydirt Phenylhydrazinsalze beim Kochen ziemlich glatt zu Benzol und Stickstoff.

Mit Aldehyden, Ketonen, Aldehydsäuren, Ketonsäuren und einigen Kohlehydraten vereinigt sich Phenylhydrazin unter Austritt von Wasser; es entstehen dabei theils ölige, theils krystallinische, in Wasser unlösliche Verbindungen, welche so charakteristisch sind, dass Phenylhydrazin sich vorzüglich zum Nachweis jener Körper eignet. Die Vereinigung mit den Ketonen und Aldehyden erfolgt sehr leicht in schwach essigsaurer Lösung. Als Reagens, welches am besten immer frisch bereitet wird, dient eine Lösung von 1 Theil salzsaurem Phenylhydrazin und 1½ Theilen krystallisirtem essigsauren Natrium in 10 Theilen Wasser.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure bildet sich Nitrosophenylhydrazin (S. 493) und Diazobenzolimid (S. 502).

Salzsaures Phenylhydrazin, $C_6H_9N_2Cl = 144{,}3$.

$C_6H_5NH\text{-}NH_2$, HCl.

Litteratur: E. Fischer, Liebig's Ann. 1878, **190**, 83.

Ausgangsmaterial: Phenylhydrazin (S. 490).

Darstellung.

Zu 200 ccm käuflichen Phenylhydrazins (216 g) wird ein Gemisch von 200 ccm rauchender Salzsäure (33%) und 150 ccm Wasser in einer weithalsigen Flasche von etwa 1 l Inhalt allmählich unter Umrühren zugegeben, wobei eine mässige Erhitzung stattfindet. Man verschliesst die Flasche, lässt den Krystallbrei über Nacht erkalten und saugt ihn dann auf dem Nutschenfilter ab. Das feste Salz wird in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade getrocknet und in gut schliessendem Gefäss aufbewahrt. Die Ausbeute an reinem trockenen Salz beträgt 260 g. Die salzsaure Mutterlauge liefert beim Eindampfen zur Trockne nur wenig Salz, welches sehr unrein zu sein pflegt.

Prüfung.

Das salzsaure Phenylhydrazin bilde weisse oder fast weisse Krystallblätter, welche sich in Wasser klar lösen müssen. Das Salz

ist an Luft und Licht nicht haltbar. Aeltere Präparate sind daher stets stark braun gefärbt und hinterlassen beim Schütteln mit Wasser harzige Produkte in erheblicher Menge.

Ueber die Einwirkung von Natriumnitrit vergleiche das folgende Präparat.

Phenylnitrosohydrazin, $C_6H_7N_3O = 137{,}8$.

$$C_6H_5\text{-}N(NO)\text{-}NH_2$$

Synonymon: Nitrosophenylhydrazin.

Litteratur: E. Fischer, Liebig's Ann. 1878, **190**, 89.

Ausgangsmaterialien: Frisch bereitetes reines salzsaures Phenylhydrazin (S. 492), Natriumnitrit.

Requisiten: Eis.

Arbeitet man nach der Vorschrift von Fischer, so muss eine ausserordentliche Vorsicht angewandt werden, wenn das Präparat nicht schmierig und mit viel Diazobenzolimid verunreinigt ausfallen soll. Lässt man dagegen das Phenylhydrazinhydrochlorat in die Nitritlösung einfliessen, statt umgekehrt zu operiren, so geht die Nitrosirung ganz glatt von statten. In jedem Falle ist das Präparat sehr wenig haltbar.

Darstellung.

100 g salzsaures Phenylhydrazin werden in 1 l warmen Wasser gelöst, von etwaigen Verunreinigungen, die aber ganz gering sein müssen, abfiltrirt und auf nahezu 0° abgekühlt. Ehe das Salz wieder auszukrystallisiren beginnt, lässt man die Flüssigkeit aus einem Scheidetrichter in ziemlich dickem Strahle unter sehr gutem Umrühren in eine mit ½ kg Eis versetzte Lösung von 55 g Natriumnitrit in 110 ccm Wasser einlaufen. Die Mischung wird trübe und scheidet beim Stehen das Nitrosoprodukt in grünlich gelben, zu Rosetten vereinigten Blättchen ab. Nach etwa 1 Stunde, wenn das Eis zergangen und die Flüssigkeit zu einem dünnen, gelben, flimmernden Brei erstarrt ist, saugt man auf dem Nutschenfilter ab, wäscht einige Male mit kaltem Wasser, schlägt den Krystallbrei rasch in ein Filtertuch und presst in einer Schraubenpresse scharf ab.

So dargestellt ist das Phenylnitrosohydrazin zur Weiterverarbeitung genügend rein. Will man das gar nicht haltbare Präparat in chemisch reinem Zustande gewinnen, so löst man die feuchten Presskuchen ohne Verzug in reinem Aether unter gelindem Erwärmen auf, trennt von dem ausgeschiedenen Wasser, schüttelt mit Chlorcalcium, filtrirt und fällt die ätherische Lösung mit Petroleumäther.

Die so erhaltenen schwach gelben Blättchen werden kurze Zeit im Vacuum getrocknet.

Vorgang.

$$C_6H_5\text{-}NH\text{-}NH_2,\ HCl + NaNO_2 = C_6H_5\text{-}\underset{\displaystyle NO}{\underset{|}{N}}\text{-}NH_2 + NaCl + H_2O.$$

Namentlich wenn man das Nitrit langsam in die sauer reagirende Phenylhydrazinlösung einlaufen lässt, zersetzt sich immer ein Theil des Phenylnitrosohydrazins sofort unter Wasserabspaltung, wobei der charakteristische Geruch nach Diazobenzolimid auftritt. Nach dem beschriebenen Verfahren erhält man die Nitrosoverbindung rein, aber es ist doch ein sehr rasches Operiren nothwendig, damit sie sich nicht noch während des Abfiltrirens und Trocknens zersetzt.

Prüfung.

Phenylnitrosohydrazin bilde blassgelbe Blättchen, welche selbst in ganz reinem Zustande beim Aufbewahren in geschlossenen Gefässen rasch der Zersetzung anheimfallen. Beim Erhitzen zersetzt sich die Nitrosoverbindung unter Bildung von rothen Dämpfen.

Phenylnitrosohydrazin ist sehr giftig; schon in geringer Menge eingeathmet erzeugt es heftige Kopfschmerzen und Uebelkeit. Mit Phenol und concentrirter Salzsäure giebt es die Liebermann'sche Nitrosoreaction. Durch Alkalien und Säuren geht Phenylnitrosohydrazin in Diazobenzolimid (S. 502) über.

Aethylidenphenylhydrazin, $C_8H_{10}N_2 = 133{,}8$.

$C_6H_5\text{-}NH{=}N\text{-}CH\text{-}CH_3$.

Litteratur: E. Fischer u. Jourdan, Berichte 1883, **16**, 2243; E. Fischer, Liebig's Ann. 1878, **190**, 136; 1886, **236**, 137 Anmerkung.

Ausgangsmaterialien: Phenylhydrazin, Paraldehyd.

Darstellung.

Man löst 150 g Phenylhydrazin in 150 ccm Aether, kühlt in Eiswasser ab und giebt 75 g frisch destillirten Acetaldehyd zu, den man soeben aus 90 ccm Paraldehyd durch 2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure entwickelt hat [1]. Sobald eine Probe der Mischung durch Fehling'sche Lösung in der Kälte nicht mehr reducirt wird,

[1] Nach S. 126. — Man kann auch die Aldehyddämpfe direct in die Phenylhydrazinlösung leiten, was bei warmer Witterung und ungenügenden Kühlvorrichtungen vorzuziehen ist.

schüttelt man mit Kaliumcarbonat, destillirt vom Filtrat den Aether ab und rührt den öligen Rückstand mit 200 ccm Wasser an, wobei sofort Erstarrung eintritt. Man saugt die Krystallmasse ab, wäscht mit Wasser, presst zur Entfernung der öligen Beimengungen zwischen Filtrirpapier und bringt rasch in eine luftdicht schliessende Flasche. Man erhält so 150 g einer bereits fast ganz reinen zur Weiterverarbeitung geeigneten Substanz. Man kann das Rohprodukt, statt es mit Wasser zu waschen, auch aus Ligroïn umkrystallisiren oder unter vermindertem Druck destilliren und erhält es so ganz weiss. Doch ist auch die so gereinigte Substanz leicht zersetzlich; sie verbindet sich äusserst leicht mit Sauerstoff und verharzt bei längerem Aufbewahren selbst in geschlossener Flasche.

Vorgang.

$$C_6H_5.NH.NH_2 + CH_3.COH = C_6H_5.NH\text{-}N{=}CH.CH_3 + H_2O.$$

Prüfung.

Das direkt erhaltene Aethylidenphenylhydrazin bildet noch nicht ganz weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 75°, die sich leicht in Alkohol und in Aether lösen. Es siedet bei 750 mm Druck unter geringer Zersetzung zwischen 248 und 252°; im Vacuum ist es ganz unzersetzt destillirbar. Das Hydrazon hat einen charakteristischen, dem des Hydrazobenzols täuschend ähnlichen Geruch. Beim Kochen mit Wasser und verdünnten Säuren zerfällt es in Aldehyd und Phenylhydrazin. Bei der Reduction mit Natriumamalgam und Eisessig entsteht Aethylamin (s. S. 408).

Hydrazobenzol, $C_{12}H_{12}N_2 = 183{,}7$.

$$\begin{array}{l} C_6H_5.NH \\ \quad\;\; | \\ C_6H_5.NH \end{array}.$$

Litteratur: Hofmann, Jahresber. **1863**, 424; Alexejew, Zeitschr. f. Chem. **1867**, 33; **1868**, 497; Moltschanowski, Journ. russ. chem. Ges. 1882, **14**, 225; E. Erdmann, Zeitschr. angew. Chemie **1893**, 163.

Ein Zusatz von Alkohol lässt die Reduction des Nitrobenzols glatter und gleichmässiger verlaufen und ist daher bei der Darstellung im Laboratorium empfehlenswerth, wenngleich er im Fabrikbetriebe entbehrt werden kann. Anwendung eiserner Gefässe ist zu vermeiden, da sich sonst zu viel Anilin bildet.

Ausgangsmaterialien: Nitrobenzol, Zinkstaub.

Darstellung (nach Erdmann).

2 kg Nitrobenzol, 6 l Natronlauge von 40° Bé oder 1,38 spec. Gew., 2 l Wasser und 1 l Alkohol werden in einen mit seitlichem

Tubus versehenen, mit einem Deckel verschliessbaren Thoncylinder gebracht. Zum Durchmischen dient eine an langem Stiel befestigte, mehrfach durchlöcherte Scheibe von Holz oder Eisen. Dieselbe passt in den Thoncylinder hinein, ihr Stiel führt durch ein im Deckel befindliches Loch nach aussen, so dass der Apparat eine gewisse Aehnlichkeit mit einem Butterfasse besitzt[1]. Der erwähnte Tubus wird mit einem abwärts gerichteten Kühler verbunden.

In den wie beschrieben beschickten Apparat werden unter Lüften des Deckels bezw. durch einen im Deckel befindlichen Tubus allmählich 3,4 kg Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen und die Substanzen durch Auf- und Niederbewegen des Rührers durch einander gemischt. Bald erwärmt sich bei fortgesetztem Eintragen die Masse und es beginnt eine lebhafte Reaction, während nitrobenzolhaltiger Alkohol abdestillirt. Das Destillat wird wiederholt zurückgegeben und der Zusatz von Zinkstaub so geregelt, dass die Reaction im Gange bleibt, ohne doch so heftig zu werden, dass etwa ein Ueberschäumen der Masse stattfinden könnte. Die Wärmeentwickelung ist bei dieser Reaction sehr stark und kann bei grossen Posten sogar zu Explosionen Anlass geben, wenn der Zinkstaub unvorsichtig zugesetzt wird und die Durchmischung der Substanzen keine genügende ist. — Nach 2½ Stunden ist die Reduction beendet; man lässt (über Nacht) erkalten, verdünnt die breiförmige Masse mit Wasser und isolirt das Hydrazobenzol am besten durch ein feines Sieb, welches den Zinkoxydschlamm durchlässt, während die gröberen Krystallmassen des Hydrazobenzols zurückbleiben. Dasselbe wird unter Zugabe von Eisstücken mit kalter verdünnter Salzsäure behandelt und gut ausgewaschen.

In dieser Form ist das Hydrazobenzol zur weiteren Verarbeitung auf Benzidin (S. 451) geeignet. Um ganz reines Hydrazobenzol darzustellen, kocht man das Produkt mit Alkohol und lässt das Filtrat nach Zusatz von einigen Tropfen farblosen Schwefelammoniums in gut zugedecktem Gefässe krystallisiren.

Die Ausbeute beträgt 1150—1200 g Hydrazobenzol statt 1496 g, also 77—80% der Theorie. Aus den salzsauren Waschwässern lässt sich nach dem Eindampfen durch Fällen mit Schwefelsäure noch etwas Benzidin gewinnen. Daneben entstehen bei gutem Reductionsverlauf nur 2—4% Anilin, während bei Fortlassung des Alkoholzusatzes 12—14% vom angewandten Nitrobenzol in Anilin umgewandelt werden.

Vorgang.

$$2\,C_6H_5.NO_2 + 5\,Zn + 6\,H_2O \;=\; C_6H_5.NH\text{-}NH.C_6H_5 + 5\,Zn(OH)_2.$$

[1] An Stelle des beschriebenen Apparates aus Thon kann natürlich für die Reduction kleinerer Mengen Nitrobenzol ebensowohl ein grosser Glaskolben dienen, durch dessen Stopfen ein Rohrstutzen geführt ist; letzterer wird durch Gummischlauch mit einem Rückflusskühler verbunden, so dass der Kolben nach Belieben geschüttelt werden kann. ¼—½ kg Nitrobenzol lässt sich auf diese Weise in einem Kolben von 3—5 l Inhalt gut reduciren. Andauerndes kräftiges Schütteln ist für einen guten Verlauf wesentlich.

Die Entfernung der Hauptmenge des Zinkoxyds geschieht zweckmässig auf mechanischem Wege und die Behandlung mit Salzsäure muss unter guter Kühlung vorgenommen werden, da sich das Hydrazobenzol sonst in Benzidin umlagert.

Prüfung.

Hydrazobenzol bilde farblose Tafeln von eigenartigem Geruch, die bei 131° schmelzen und sich an der Luft unter oberflächlicher Oxydation zu Azobenzol gelbroth färben. In Wasser ist es sehr schwer löslich; 100 Theile absoluten Alkohols lösen bei 16° 5 Theile Hydrazobenzol. Hydrazobenzol ist nicht unzersetzt destillirbar, sondern zerfällt beim Erhitzen in Azobenzol und Anilin.

Diphenylhydrazin, $C_{12}H_{12}N_2 = 183{,}7$.

$(C_6H_5)_2N\text{-}NH_2$.

Synonymon: α-Diphenyldiamid.

Litteratur: E. Fischer, Liebig's Ann. 1878, **190**, 175.

Ausgangsmaterialien: Diphenylnitrosamin (S. 431), Zinkstaub, Eisessig.

Darstellung.

50 g Diphenylnitrosamin werden in 250 ccm Alkohol gelöst. Zu der Lösung giebt man 75 g Zinkstaub und setzt allmählich aus einem Tropftrichter Eisessig in kleinen Portionen zu. Die hierbei alsbald eintretende bedeutende Temperaturerhöhung ist durch gute Kühlung des Gefässes und fortwährendes Umschütteln möglichst zu mässigen. Die Reaction ist beendet, wenn auf erneuten Zusatz von Eisessig keine merkbare Erwärmung mehr stattfindet und eine abfiltrirte Probe auf Zusatz von concentrirter Salzsäure nicht mehr die dem Nitrosamin eigenthümliche grünblaue Färbung zeigt. Die heiss vom Zinkstaub abfiltrirte Lösung wird auf ¼ ihres Volumens eingedampft, mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und mit einem grossen Ueberschuss von rauchender Salzsäure unter Abkühlung und Umrühren versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das in concentrirter Salzsäure schwer lösliche Hydrochlorat der Base zum grössten Theil in feinen, blaugefärbten Nadeln ab. Das Salz ist durch nicht unbeträchtliche Mengen Diphenylamin verunreinigt; dieses entfernt man durch Umkrystallisiren des Rohprodukts aus heisser, sehr verdünnter Salzsäure, wobei es grösstentheils als Oel zurückbleibt und abfiltrirt werden kann. Aus dem Filtrat wird die Hydrazinbase durch concentrirte Salzsäure wieder ausgefällt; durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation erhält man leicht ein diphenylaminfreies Präparat. Zuletzt

krystallisirt man noch einmal aus heissem Alkohol um und gewinnt so das Hydrochlorat in farblosen feinen Nadeln. Durch Zersetzung des reinen Hydrochlorats mit Natronlauge und Ausschütteln mit Aether erhält man nach dem Abdunsten desselben die freie Base als schwach gelblich gefärbtes Oel, welches selbst in einer Kältemischung nicht erstarrt.

Vorgang.

$$(C_6H_5)_2N\text{-}NO + 2H_2 = (C_6H_5)_2N\text{-}NH_2 + H_2O.$$

Gleichzeitig wird durch weitergehende Reduction Diphenylamin gebildet; selbst bei sehr vorsichtigem Operiren lässt sich dies nicht völlig vermeiden.

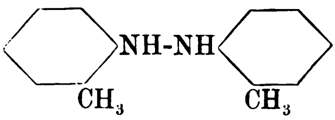
Prüfung.

Diphenylhydrazin bilde ein schwach gelb gefärbtes Oel, welches selbst durch Kältemischungen nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann. Es ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform; sehr schwer in Wasser.

Uebergiesse einige Tropfen Diphenylhydrazin mit 5 ccm concentrirter Schwefelsäure. Beim Erwärmen löst sich die Base mit tiefblauer Farbe auf und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich das schwefelsaure Salz in Krystallen ab.

---

o-Hydrazotoluol, $C_{14}H_{16}N_2 = 211{,}6$.



Litteratur: Petriew, Berichte 1873, **6**, 557; Barsilowsky, Berichte 1875, **8**, 695; Pospechow, Journ. russ. chem. Ges. 1887, **19**, 409; Berichte 1887, **20**, Ref. 776; G. Schultz, Berichte 1887, **20**, 467.

Ausgangsmaterialien: o-Nitrotoluol, Zinkstaub.

Darstellung.

2230 g reines o-Nitrotoluol, constant bei 223° siedend (frei von p-Nitrotoluol, Siedepunkt 238°), werden mit 6 l Natronlauge von 40° Bé oder 1,375 spec. Gew., 2 l Wasser und 1 l Alkohol in den bei Hydrazobenzol (S. 495) beschriebenen Apparat gebracht und dann allmählich 3,4 kg Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen. Man mischt mittelst des Rührers die Substanzen gut durch einander. Bei fortgesetztem Eintragen erwärmt sich die Mischung bald, es beginnt eine lebhafte Reaction, während nitrotoluolhaltiger Alkohol abdestil-

lirt. Das Destillat wird wiederholt zurückgegeben und der Zusatz von Zinkstaub so geregelt, dass die Reaction im Gang bleibt ohne doch so heftig zu werden, dass die Masse etwa überschäumt. Die Wärmeentwickelung ist bei dieser Reaction sehr stark und kann bei grossen Posten, bei unvorsichtigem Zusatz des Zinkstaubes und ungenügender Durchmischung der Substanzen sogar zu Explosionen Anlass geben. Nach 2½ Stunden ist die Reduction beendet; man lässt über Nacht erkalten, verdünnt mit Wasser und isolirt das Hydrazotoluol am besten durch ein feines Sieb, welches den Zinkoxydschlamm durchlässt, während die gröberen Massen des Hydrazotoluols zurückbleiben.

Man wäscht es mit kalter verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Eisstücken und krystallisirt es aus kochendem absoluten Alkohol unter Zugabe einiger Tropfen Schwefelammonium um. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle sind schnell von der Flüssigkeit zu trennen, da sie sich sonst unter Rothfärbung oxydiren.

Vorgang.

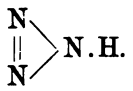
$$2\,CH_3.C_6H_4.NO_2 + 10\,H = CH_3.C_6H_4.NH.NH.C_6H_4CH_3 + 4\,H_2O.$$

Prüfung.

o-Hydrazotoluol bilde gut ausgebildete, farblose Krystalle, die bei 161° unter Rothfärbung schmelzen. In trockenem Zustande ist es bei Luftabschluss beständig, oxydirt sich aber schnell an der Luft oder beim Umkrystallisiren zu o-Azotoluol (Schmelzpunkt 55°). Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfällt es in Toluidin und Azotoluol.

X. Stickstoffringe.

Stickwasserstoffsäure, $N_3H = 43{,}0$.



Litteratur: Curtius, Berichte 1890, **23**, 3203; 1891, **24**, 3341; Journ. prakt. Chem. 1891, [2] **43**, 207; Nölting u. Grandmougin, Berichte 1891, **24**, 2546; Thiele, Liebig's Ann. 1892, **270**, 13.

Ausgangsmaterialien: Lösung von Diazoguanidinnitrat; Natronhydrat.

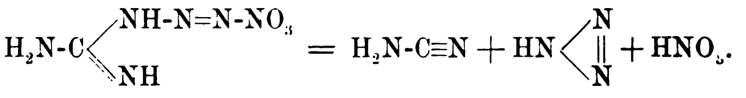
Darstellung.

Die durch Diazotiren von 137 g Amidoguanidinnitrat erhaltene Diazolösung (S. 522) wird mit 450 ccm 20%iger Natronlauge versetzt. Nach kurzem Stehen säuert man und kocht an einem kurzen Rückflusskühler mit vorgelegter Natronlauge, bis alle Stickwasserstoffsäure überdestillirt ist, was ½—1 Stunde erfordert. Man kann das Ende der Destillation daran erkennen, dass beim Oeffnen des Kolbens der starke und unangenehme Geruch der Stickwasserstoffsäure verschwunden ist.

Die in der Vorlage enthaltene Lösung von Stickstoffnatrium liefert in einem mit Tropftrichter und gutem Kühler versehenen Kölbchen mit verdünnter Schwefelsäure destillirt reine wasserhaltige Stickwasserstoffsäure in nahezu berechneter Ausbeute.

Vorgang.

Unter dem Einfluss von Alkali zerfällt das Diazoguanidin in Cyanamid und Stickwasserstoffsäure:

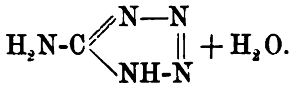


Prüfung.

Wässerige Stickwasserstoffsäure bilde eine leichtflüchtige Flüssigkeit von charakteristischem, stechendem und sehr unangenehmem Geruch.

Sie hat die Eigenschaft, aus Silber-, Quecksilberoxydul- und Bleisalzen weisse Salze zu fällen, welche sich den entsprechenden Chloriden sehr ähnlich verhalten. Stickstoffsilber AgN_3 schmilzt beim vorsichtigen Erhitzen und explodirt gleich nachher heftig. Auch die freie Stickwasserstoffsäure ist, namentlich in concentrirteren Lösungen, nur mit grosser Vorsicht zu handhaben, da sie explosionsfähig ist und ihre Dämpfe sehr giftig wirken.

Amidotetrazotsäure, $CN_5H_3 + H_2O = 103$.



Litteratur: Thiele, Liebig's Ann. 1892, **270**, 55.

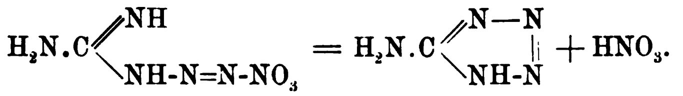
Ausgangsmaterial: Diazoguanidinnitratlösung (S. 522).

Darstellung.

Zu der aus 137 g Amidoguanidinnitrat erhaltenen Diazoguanidinnitratlösung fügt man 150 g krystallisirtes Natriumacetat und kocht auf. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich die Amidotetrazotsäure in Blättern ab, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten werden.

Vorgang.

Durch Einwirkung von Carbonaten oder Acetaten entsteht aus dem Diazoguanidinnitrat Amidotetrazotsäure nach der Gleichung:



Prüfung.

Amidotetrazotsäure bilde glänzende Blätter vom Schmelzpunkt 203° (corrigirt) oder grosse Prismen, welche mit saurer Reaction schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether löslich sind.

Löse 0,5 g Amidotetrazotsäure in Wasser und füge hierzu eine wässerige Lösung von Kupferacetat. Es entsteht das Kupfersalz als grüner, schleimiger Niederschlag.

Diazobenzolimid, $C_6H_5N_3 = 118{,}7$.

$$C_6H_5.N\left\langle\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\right.$$

Synonymon: Phenylester der Stickstoffwasserstoffsäure.

Litteratur: Griess, Liebig's Ann. 1866, **137**, 65; E. Fischer, Liebig's Ann. 1878, **190**, 92; O. Fischer u. Hepp, Berichte 1886, **19**, 2995; Culmann u. Gasiorowski, Journ. prakt. Chem. 1889, [2] **40**, 99.

Wenn die hier zunächst beschriebene Darstellung aus Phenylnitrosohydrazin auch etwas bessere Ausbeuten geben mag, so wird man doch, wenn es sich nicht um ein belehrendes Uebungspräparat, sondern um die Darstellung grösserer Mengen von Diazobenzolimid handelt, der ebenfalls von E. Fischer herrührenden zweiten Methode den Vorzug geben, bei welcher die Isolirung des sehr flüchtigen und zersetzlichen, dabei das Diazobenzolimid an Giftigkeit weit übertreffenden Phenylnitrosohydrazins vermieden wird.

I. Darstellung aus Phenylnitrosohydrazin.

Ausgangsmaterialien: Phenylnitrosohydrazin (S. 493); Kalilauge.

80—90 g frisch dargestellte noch feuchte Presskuchen von Phenylnitrosohydrazin, entsprechend etwa 60 g trockenem Phenylnitrosohydrazin, werden mit einer Lösung von 30 g Aetzkali in 150 ccm Wasser in einem Kolben am Rückflusskühler gelinde erhitzt. Das Nitrosophenylhydrazin schmilzt zunächst und löst sich allmählich vollständig auf. Beim stärkeren Erhitzen trübt sich die Flüssigkeit durch Ausscheidung von Diazobenzolimid. Dasselbe wird mit Wasserdämpfen abdestillirt, vom Wasser getrennt und über grob gestossenem Aetzkali getrocknet. Dann destillirt man im luftverdünnten Raum aus dem Wasserbade.

Vorgang.

Das Phenylnitrosohydrazin bildet zunächst eine Kaliverbindung von unbekannter Constitution und spaltet in dieser Form Wasser ab:

$$C_6H_5\text{-}N\left\langle\begin{matrix}NH_2\\ NO\end{matrix}\right. = C_6H_5\text{-}N\left\langle\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\right. + H_2O.$$

II. Darstellung direkt aus Phenylhydrazin.

Ausgangsmaterialien: Phenylhydrazinchlorhydrat (S. 492) oder freies Phenylhydrazin; Natriumnitrit.

145 g salzsaures Phenylhydrazin, welches nicht ganz frei von harzigen Produkten und von überschüssiger Salzsäure zu sein braucht, werden in 2 l heissem Wasser gelöst und filtrirt. Hat man kein Phenylhydrazinhydrochlorat zur Hand, so kann man auch statt dessen

100 ccm freies Phenylhydrazin unter Zugabe von 100 ccm rauchender Salzsäure (spec. Gew. 1,17) zu 2 l lösen.

Die auf die eine oder andere Weise hergestellte Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin lässt man in einem Kolben von 4—5 l Inhalt auf Zimmertemperatur abkühlen und giebt unter Umschütteln im dünnen Strahle aus einem Tropftrichter eine Lösung von 70 g Natriumnitrit in 500 ccm Wasser hinzu. Nach erfolgter Einwirkung wird die trübe Masse auf dem siedenden Wasserbade im lose bedeckten Kolben kurze Zeit erhitzt, wobei eine schwache Entwickelung von Stickgas stattfindet. Wenn diese beendigt ist, lässt man erkalten und über Nacht absitzen. Das Diazobenzolimid hat sich dann als braune Oelschicht am Boden des Kolbens gesammelt; einzelne Tropfen pflegen auch noch auf der Oberfläche der wässerigen Schicht zu schwimmen. Durch einen wassergefüllten Heber lässt man nun die Hauptmasse der wässerigen Flüssigkeit ablaufen, was ohne jeden Verlust an Diazobenzolimid geschehen kann, unterwirft das rohe Oel der Wasserdampfdestillation und verfährt mit dem Destillat wie oben unter I angegeben.

Vorgang.

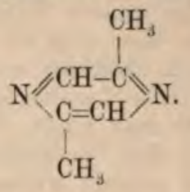
Bei Zimmertemperatur, sowie bei Gegenwart von etwas freier Säure bildet sich nur wenig Phenylnitrosohydrazin, und dieses verfällt beim Erwärmen der Wasserabspaltung. Der ganze Process entspricht der Gleichung:

$$C_6H_5\text{-}N_2H_3 + HNO_2 = C_6H_5\text{-}N_3 + 2\,H_2O.$$

Prüfung.

Diazobenzolimid bilde ein blassgelbes Oel von betäubendem, süsslich aromatischem Geruch. Die Dämpfe rufen beim Einathmen leicht Kopfschmerzen und die für Amylnitrit bekannten Erscheinungen hervor. Das specifische Gewicht bei 23° betrage 1,078 (Erdmann). Diazobenzolimid lässt sich im Vacuum ganz ohne Zersetzung destilliren und siedet unter 30—40 mm Druck bei 80—85°. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck geht es nur theilweise unzersetzt über; bei weiterem Erhitzen pflegt Verpuffung einzutreten. Mit Wasserdämpfen ist das Diazobenzolimid fast ebenso leicht flüchtig wie Chlorbenzol. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether. Concentrirte Salzsäure und Kalilauge sind in der Kälte ohne Einwirkung. Bei längerem Kochen mit starker Salzsäure zerfällt das Diazobenzolimid in Stickstoff, o- und p-Chloranilin.

Dimethylpyrazin, $C_6H_8N_2 = 107{,}7$.



Synonyma: Dimethyldiazin, Ketin.

Litteratur: Treadwell u. Steiger, Berichte 1882, **15**, 1059; Étard, Compt. rend. 1889, **92**, 460, 795; Stöhr, Journ. prakt. Chem. 1891, [2] **43**, 156; 1893, [2] **47**, 439; 1894, [2] **49**, 392; Berichte 1891, **24**, 4105; Dennstedt, Berichte 1892, **25**, 259; Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Comp. in Elberfeld, D. R.-P. Nr. 73 704 vom 28. April 1893; D. R.-P. Nr. 75 298 vom 14. Mai 1893; Gabriel u. Pinkus, Berichte 1893, **26**, 2205.

Ausgangsmaterialien: Glycerin; Chlorammonium; Ammoniumphosphat.

Darstellung.

500 ccm des stärksten im Handel befindlichen Glycerins (28° Beaumé, spec. Gew. 1,23) werden in einer Porcellanschale auf dem Volhard'schen Gasofen erhitzt, bis ein eingesenktes Thermometer 180° anzeigt. Das so entwässerte Glycerin lässt man auf etwa 100° erkalten und giesst es auf ein fein gepulvertes Gemisch von 150 g Salmiak und 55 g Ammoniumphosphat $(NH_4)_2HPO_4$, welches sich in einer tubulirten mit Lehm beschlagenen Retorte von 2 l Inhalt befindet. Nun erhitzt man auf dem Gasofen, indem man durch ein in das Glycerin eingesenktes Thermometer die Temperatur controllirt und das Destillat in einer mit der Retorte luftdicht verbundenen, sehr geräumigen tubulirten Vorlage auffängt. Bei etwa 230° beginnt eine lebhafte Reaction, welche man sofort durch Kleinschrauben der Flamme mässigen muss, weil sonst ein Ueberschäumen des Retorteninhaltes unvermeidlich ist. Man vollendet dann die Destillation bei ständig sinkender Temperatur, die schliesslich nur etwa 180° beträgt. Ein beträchtlicher, schaumig dicker, schwärzlicher Rückstand hinterbleibt in der Retorte. Man entleert sie noch heiss und beschickt sie von Neuem in der gleichen Weise.

Die Destillate von 3 derartigen Operationen werden vereinigt; sie sind fast wasserhell und riechen stark nach Ammoniak und flüchtigen organischen Basen. Man versetzt sie mit viel festem Aetzkali, welches unter Erhitzung leicht in Lösung geht, indem sich dabei das Dimethylpyrazin gemengt mit Dimethyläthylpyrazin ölig abscheidet. Nach dem Wiedererkalten trennt man die aufschwimmende Oelschicht von der wässerigen Lauge, schüttelt sie zu völliger Entwässerung mit etwas grob zerstossenem Aetzkali und fractionirt mit Zuhilfenahme eines kleinen Glasperlenaufsatzes. Das Dimethylpyrazin geht dabei wasserhell bei 153—157°, das Dimethyläthyl-

pyrazin bei 170—180° über. Die Ausbeute an reinem in einer Kältemischung erstarrendem Dimethylpyrazin beträgt etwa 40 g, die an Dimethyläthylpyrazin 15 g.

Vorgang.

Die Entstehung des Dimethylpyrazins aus Glycerin und Ammoniak kann man sich unter Freiwerden von Wasserstoff vorstellen:

$$2\,C_3H_8O_3 + 2\,NH_3 = C_6H_8N_2 + 6\,H_2O + 2\,H.$$

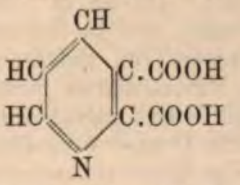
Der Wasserstoff giebt dann (unter Mitwirkung von Glycerin) zur Entstehung der äthylirten Base Veranlassung.

Prüfung.

Dimethylpyrazin schmilzt bei Zimmertemperatur und siedet in reinem Zustande bei 155° (corrigirt), das Dimethyläthylpyrazin bei 178° (corrigirt).

Dimethylpyrazin riecht stark und eigenthümlich basisch; es mischt sich mit Wasser in jedem Verhältniss. Beim Vermischen mit wenig Wasser tritt sehr starke Erhitzung ein; die entstehende Lösung bläut rothes Lackmuspapier nicht. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung geht das Dimethylpyrazin zunächst in Methylpyrazincarbonsäure (Schmelzpunkt 200°), dann in die schwer lösliche Pyrazindicarbonsäure (Schmelzpunkt 255—256° im zugeschmolzenen Capillarröhrchen) über.

Chinolinsäure, $C_7H_5NO_4 = 166{,}6$.



Litteratur: Liebig's Ann. 1880, **204**, 117; Skraup, Monatshefte 1881, **2**, 157; Hoogewerff u. van Dorp, Recueil 1882, **1**, 107; O. Fischer u. Renouf, Berichte 1884, **17**, 755; Lippmann u. Fleissner, Monatshefte 1887, **8**, 312; Graebe u. Philips, Liebig's Ann. 1893, **276**, 34.

Ausgangsmaterialien: Alizarinindigblau der Badischen Anilin- und Sodafabrik; Salpetersäure.

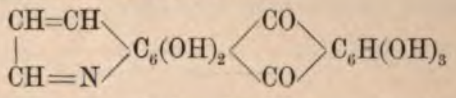
Darstellung.

50 g trockenes, käufliches Alizarinindigblau (Pentaoxyanthrachinolinchinon), welches aber nicht zu viel fremde Beimengungen enthalten darf und nicht mehr als 3% Asche hinterlassen sollte, werden in einem Rundkolben von 3 l Inhalt mit 300 ccm Wasser

zum schwachen Sieden erhitzt und 100 ccm concentrirte Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) allmählich durch einen Tropftrichter zugegeben. Zunächst bildet sich eine rothe Lösung des Nitrats der Farbbase; bei weiterem Eintropfen der Salpetersäure tritt heftige Gasentwickelung ein. Schliesslich kocht man noch etwa 2 Stunden an einem Rückflusskühler, dessen weites Kühlrohr man am zweckmässigsten mittelst eines Pfropfens aus Asbestpappe oder Asbestschnur mit dem Kolben verbindet. Wenn sich keine Gase mehr entwickeln, dampft man die resultirende braune Flüssigkeit in einer Porcellankelle auf dem Gasofen, zum Schluss unter ständigem Umrühren, zum Syrup ein und bringt diesen auf dem Wasserbade zur Trockne. Den Rückstand befeuchtet man noch einigemal mit Wasser, welches man behufs völliger Verjagung der Salpetersäure wieder verdampft. Schliesslich übergiesst man mit 50 ccm heissem Wasser, neutralisirt mit etwa 25 ccm Kalilauge (1:1) und versetzt die alkalische Lösung mit 100 ccm Alkohol, wodurch eine dunkelbraune Substanz gefällt wird. Das Filtrat wird stark eingedampft, zur Entfärbung mit etwas alkalischer Bromlösung versetzt und mit gasförmiger schwefliger Säure vollständig gesättigt. Nach dem Erkalten scheidet sich allmählich die Chinolinsäure in compakten, farblosen Krystallen ab.

Vorgang.

Im Pentaoxyanthrachinolinchinon



werden alle Ringe bis auf den Pyridinkern durch die energische Einwirkung der Salpetersäure fortoxydirt, so dass die Orthodicarbonsäure des Pyridins entsteht. Da die in reinem Zustande so schwer lösliche Chinolinsäure wegen der in ihr schlummernden basischen Eigenschaften bei Gegenwart von Salzen selbst aus concentrirten Lösungen durch starke Mineralsäuren nicht oder nur sehr unvollständig gefällt wird — sie liefert augenscheinlich mit Alkalichloriden oder Sulfaten leicht lösliche Doppelverbindungen — so ist es zweckmässig, sie durch schweflige Säure abzuscheiden. Vorsicht ist namentlich desswegen geboten, weil die Chinolinsäure grosse Neigung hat, durch Kohlensäureabspaltung in Nicotinsäure überzugehen.

Prüfung.

Chinolinsäure bilde farblose glänzende Prismen, von denen sich 1 Theil in 183 Theilen Wasser von 6,5° auflöst. Beim Erhitzen auf dem Platinblech darf die Säure keine Asche hinterlassen. Sie ist unlöslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol und auch in Aether. Taucht man ein mit einer Probe der Säure beschicktes Röhrchen in ein auf 192° erhitztes Paraffinbad ein, so schmelze die Säure unter Gasentwickelung und schwacher Braunfärbung, gegen 200° werde sie wieder fest und schmelze dann bei 231°. Das entwickelte Gas

ist Kohlensäure, die Chinolinsäure geht dabei in Nicotinsäure (Schmelzpunkt 231°) über.

Koche 2 g Chinolinsäure 5 Minuten mit 3 ccm Essigsäureanhydrid, wobei sie leicht in Lösung geht. Beim Erkalten krystallisirt Chinolinsäureanhydrid, welches bei 136° schmilzt. 1 g reines Chinolinsäureanhydrid muss sich in 40 ccm heissem Benzol ohne Rückstand auflösen. Hinterbleibt beim Lösen ein gegen 230° schmelzender Rückstand, so war die Chinolinsäure mit Nicotinsäure verunreinigt.

Isatin, $C_8H_5NO_2 = 146{,}7$.

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}\!\!>\!C.OH.$$

Synonyma: Anhydrid der o-Amidobenzoylameisensäure; Isatinsäurelactim.

Litteratur: Erdmann, Journ. prakt. Chem. 1841, [1] **24**, 11; Laurent, Journ. prakt. Chem. 1842, [1] **25**, 434; Hofmann, Liebig's Ann. 1845, **53**, 11; Gericke, Journ. prakt. Chem. 1865, [1] **95**, 176; Sommaruga, Liebig's Ann. 1878, **190**, 369; Baeyer, Berichte 1878, **11**, 1228; 1881, **14**, 1742; 1882, **15**, 55; Baeyer u. Homolka, Berichte 1883, **16**, 2217; Schillinger u. Wleügel, Berichte 1883, **16**, 2224; Forrer, Berichte 1884, **17**, 976.

Ausgangsmaterialien: Indigo, Salpetersäure (spec. Gew. 1,35).

Darstellung.

100 g fein geriebener natürlicher Indigo werden in 300 ccm kochenden Wassers gut vertheilt und die Mischung auf einmal mit 70 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1,35 versetzt. Man lässt nun noch 2 Minuten kochen, giesst dann 2 l kochendes Wasser darauf und erhält die Flüssigkeit 5 Minuten im Sieden. Der nach dem Abfiltriren bleibende Rückstand wird noch mehrmals ausgekocht. Beim Erkalten der Filtrate und beim Eindampfen der vereinigten Laugen krystallisirt Isatin.

Zur Reinigung löst man das rohe Produkt, welches noch eine grosse Masse harzartiger Materien enthält, in kalter, verdünnter Kalilauge und versetzt die Lösung vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure, so lange noch ein schwarzer oder brauner Niederschlag entsteht.

Hat eine abfiltrirte Probe eine rein gelbe Farbe angenommen und ist der Niederschlag, welcher durch weiteren Zusatz von Chlorwasserstoffsäure gefällt wird, rein hochroth, so filtrirt man die ganze Flüssigkeit von dem Harze ab und schlägt sie mit Chlorwasserstoffsäure vollständig nieder.

Das auf diese Weise erhaltene Isatin ist nach kurzem Waschen mit Wasser chemisch rein. In grösseren Krystallen wird es durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten.

Die Ausbeute beträgt nach Forrer 25%.

Vorgang.

$$C_6H_4<^{CO}_{NH}>C{=}C<^{CO}_{NH}>C_6H_4 + 2O = 2C_6H_4<^{CO}_{N}\diagdown C.OH.$$

Indigo — Isatin

In kalter Kalilauge löst sich das Isatin zu violettem Isatinkalium $C_8H_4NO_2K$. Ein Erwärmen dieser Lösung ist zu vermeiden, da das Salz sonst unter Wasseraufnahme und Gelbfärbung in isatinsaures Kalium $C_6H_4(NH_2).CO.COOK$ übergeht, welches beim Erkalten in hellgelben Krystallen ausfällt.

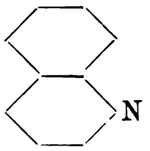
Prüfung.

Isatin bilde gelbrothe, monokline Prismen, welche bei 200 bis 201° schmelzen. Es sei wenig löslich in kaltem Wasser, um vieles leichter in heissem, sehr leicht in siedendem Alkohol, wenig in Aether. Zur Prüfung diene das beim Vorgang erörterte Verhalten des Isatins gegen Kalilauge. Die alkoholische Lösung des Isatins ertheilt der Haut einen unangenehmen, lange anhaftenden Geruch. Schmilzt man Isatin mit Kali zusammen, so tritt der Geruch nach Anilin auf. Löse 1 g Isatin in 50 ccm gewöhnlicher, wasserhaltiger englischer Schwefelsäure und schüttle 10 ccm dieser Lösung mit 5 ccm thiophenhaltigem Benzol. Nach kurzem Stehen färbt sich die anfangs bräunliche Säure schön dunkelblau (Indopheninreaction):

$$C_8H_5NO_2 + C_4H_4S = C_{12}H_7NSO + H_2O.$$

Isatin — Thiophen — Indophenin

Chinolin, $C_9H_7N = 128,7$.



Litteratur: Gerhardt, Liebig's Ann. 1842, **42**, 310; 1842, **44**, 279; Scraup, Monatshefte 1880, **1**, 317; 1881, **2**, 144; Scraup u. Schlosser, Monatshefte 1881, **2**, 535; Königs, Berichte 1879, **12**, 98, 453; 1880, **13**, 911; Böttinger, Berichte 1880, **13**, 2165; Walter, Journ. prakt. Chem. 1894, [2] **49**, 549.

I. Darstellung aus Anilin.

Die Scraup'sche Reaction muss in sehr geräumigen Gefässen vorgenommen werden, da sie leicht etwas stürmisch verläuft. Bei Darstellung des Chinolins im grösseren Maassstabe berücksichtige man die Angaben von Walter.

Ausgangsmaterialien: Nitrobenzol; Anilin; Glycerin; Natriumnitrit.

Requisiten: Gespannter Dampf.

96 g Nitrobenzol, 152 g Anilin und 480 g Glycerin werden in einem etwa 6 l fassenden Rundkolben mit 217 ccm concentrirter Schwefelsäure gemischt, die warm gewordene Masse geschüttelt bis das Anilinsulfat vollständig gelöst ist und das Gemisch sodann an einem langen, gut wirkenden Rückflusskühler auf einem Gasofen mit kleinen Flammen vorsichtig erwärmt, bis eine an Dampfentwickelung bemerkbare Reaction eben eintritt. Die Flammen werden jetzt sogleich ausgedreht; die Flüssigkeit geräth ins Kochen, das nach einigen Minuten nachlässt, um nach dem Wiederanzünden des Gasofens alsbald, wenn auch mit verminderter Heftigkeit, wieder zu beginnen. Wenn die Reaction beendet ist, erhält man den Kolbeninhalt noch 2—3 Stunden auf dem Gasofen im Sieden, verdünnt darauf mit Wasser und destillirt das unverändert gebliebene Nitrobenzol im Wasserdampfstrom ab. Den dunkel gefärbten Rückstand übersättigt man mit etwa 800 ccm 20%iger Natronlauge und destillirt die ausgeschiedenen Basen mit Wasserdampf ab.

Das Destillat, welches aus Chinolin und Anilin besteht, löst man in überschüssiger Salzsäure, diazotirt mit Natriumnitrit bis zur bleibenden Reaction auf Jodkaliumstärkepapier und dampft in einer Porcellanschale ein, bis alles Diazobenzol zerstört und keine Stickstoffentwickelung mehr wahrzunehmen ist. Jetzt wird die Flüssigkeit abermals mit Natronlauge übersättigt, mit Wasserdampf destillirt, das übergegangene Oel im Scheidetrichter vom Wasser sorgfältig getrennt, durch mehrstündige Digestion mit grob zerstossenem Aetzkali getrocknet und destillirt. Die Ausbeute beträgt ca. 150 g.

Vorgang.

$$C_6H_5.NH_2 + C_3H_5(OH)_3 + O = C_9H_7N + 4H_2O.$$

Das Nitrobenzol wirkt nur als Oxydationsmittel. Als Zwischenprodukt bei dieser Reaction ist Acroleïn anzunehmen, welches mit Anilin zunächst zu Acroleïnanilin $C_6H_5.N{=}CH{-}CH{=}CH_2$ zusammentritt.

II. Darstellung aus Steinkohlentheerbasen.

Man löse 100 g Theerchinolin[1] in 750 ccm 96%igen Alkohols, kühle die Lösung in Alkohol gut ab und lasse unter tüchtigem Umschütteln 50 ccm concentrirter Schwefelsäure zufliessen. Nach dem Erkalten krystallisirt das saure schwefelsaure Chinolin in schneeweissen Krystallen: man saugt ab und wäscht mit etwas Alkohol aus. Dann bringt man die Krystalle in einen Kolben und übergiesst sie mit einer Lösung von 110 g Aetzkali in 1400 ccm Wasser. Es scheidet sich das Chinolin als Oelschicht ab, die man abhebt, über gepulvertem Aetzkali trocknet und destillirt.

Prüfung.

Chinolin bilde eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem, starkem Geruch, die bei 237° siede und bei

---

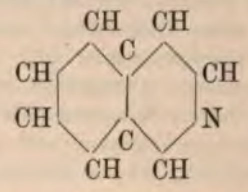
[1] Zweckmässig verwendet man die nach S. 510 von Isochinolin möglichst befreite Base.

0° das spec. Gew. 1,108 zeige. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether. Löse einige Tropfen der Base in verdünnter Salzsäure und versetze mit Platinchloridlösung: es fällt das Chloroplatinat des Chinolins als orangegelber Niederschlag aus, der aus heisser verdünnter Salzsäure in rothen Nadeln krystallisirt.

Löse 2,0 g Chinolin in 15 ccm absolutem Alkohol und füge 0,9 ccm concentrirter Schwefelsäure hinzu. Das nach dem Erkalten auskrystallisirte Sulfat wird abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen; es muss nach dem Trocknen 3,2 g wiegen.

Ein charakteristisches Salz des Chinolins ist auch das schwer lösliche Dichromat, welches aus Wasser in glänzenden gelben Nadeln krystallisirt, die bei 164—167° schmelzen und bei raschem Erhitzen explodiren.

Isochinolin, $C_9H_7N = 128{,}7$.



Litteratur: Dewar, Jahresber. **1880**, 949; Hoogewerff u. Dorp, Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 1885, **4**, 125; 1886, **5**, 305; Gabriel, Berichte 1886, **19**, 2361; Le Blanc, Berichte 1888, **21**, 2299; Pomeranz, Monatshefte 1893, **14**, 116; Zincke, Berichte 1892, **25**, 1497; Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M., D. R.-P. Nr. 65947 vom 18. März 1892; Bamberger u. Kitschelt, Berichte 1892, **25**, 1138; E. Fischer, Berichte 1893, **26**, 764.

I. **Darstellung** aus Steinkohlentheerchinolin.

Ausgangsmaterial: Steinkohlentheerchinolin vom Siedepunkt 235—240°.

300 g rohes Chinolin werden in einem Zweiliterkolben in 600 g Alkohol (95—96%) gelöst und zu der Lösung 210 g concentrirte Schwefelsäure gegeben. Das Gemisch lässt man einige Zeit in der Kälte stehen, filtrirt dann von dem ausgeschiedenen Sulfat ab und zerlegt dieses durch überschüssige Kalilauge.

Die sich ausscheidenden Basen werden mit Hilfe von Aether gesammelt, nach dem Abtreiben des Aethers auf dem Wasserbade der fractionirten Destillation unterworfen. Hierbei fängt man in zwei Portionen, von 230—236° und 236—243° auf. Die letztere Fraction wird wieder mit Schwefelsäure in saures Sulfat umgewandelt und dieses so oft aus 2 Theilen Alkohol von 98% umkrystallisirt bis es den Schmelzpunkt 205° zeigt. Nach dem Zerlegen mit Kalilauge wird das Isochinolin mit Aether aufgenommen und nochmals fractionirt.

Vorgang.

Das Theerchinolin vom Siedepunkt 234—240° besteht im Wesentlichen aus Chinolin, welches synthetisch aus Anilin und Glycerin erhalten werden kann (S. 508), enthält aber ausserdem noch ca. 20% Chinaldin und beträchtliche Mengen von Isochinolin. Die in Vorstehendem beschriebene Scheidung des Isochinolin von den genannten Basen beruht auf der Schwerlöslichkeit des sauren Isochinolinsulfats.

II. Synthetische Darstellung.

Die synthetische Darstellung des Isochinolins nach Gabriel geht vom Phtalid aus, welches der Reihe nach in Benzylcyanidorthocarbonsäure (S. 544), Homoorthophtalsäure (S. 241), Homo-o-phtalimid (S. 439) verwandelt wird.

Statt das Dichlorisochinolin zu reduciren (Verfahren a), kann man auch direkt das Homo-o-phtalimid der Zinkstaubdestillation unterwerfen (Verfahren b).

a) Ausgangsmaterialien: Dichlorisochinolin (S. 512), Jodwasserstoffsäure.

Je 3 g Dichlorisochinolin werden mit 27 ccm Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,7 oder mit 18 ccm vom spec. Gew. 1,96 5 Stunden lang in Einschliessröhren auf ca. 230° erhitzt. Die Röhren zeigen beim Oeffnen keinen Druck. Der Rohrinhalt wird mit Aetzkali übersättigt und Wasserdampf hindurchgeblasen: zunächst geht die Base in Oeltropfen neben Ammoniak über; die späteren klaren Destillate sammelt man so lange, als eine Probe mit wässeriger Pikrinsäurelösung versetzt eine gelbe Fällung giebt. Da neben dem Isochinolin immer auch etwas Chlorisochinolin übergeht, werden die gesammten Destillate mit ca. 4 ccm concentrirter Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction versetzt und mit Wasserdampf destillirt: die Chlorbase geht über und krystallisirt aus den trüben Destillaten in feinen Nadeln; die im Destillationsgefäss hinterbleibende Lösung giebt zur Trockne eingedampft etwa 1,2 g Chlorhydrat, aus welchem sich durch Zusatz von Kalilauge Isochinolin als farblose Flüssigkeit abscheidet. Um es von Spuren von Chlor zu befreien wird es destillirt. Hierbei geht das Isochinolin bei 236—236,5° über und erstarrt beim Einstellen in Eiswasser zu einer strahlig krystallinischen Masse.

Vorgang.

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH{=}CCl \\ \qquad\;\; | \\ CCl{=}N \end{array}\right. + 4\,H = C_6H_5\left\langle\begin{array}{l} CH{=}CH \\ \qquad\;\; | \\ CH{=}N \end{array}\right. + 2\,HCl.$$

b) Ausgangsmaterialien: Homo-o-phtalimid, Zinkstaub.

Ein Verbrennungsrohr wird mit einem innigen Gemisch von Homo-o-phtalimid und Zinkstaub beschickt. An das Verbrennungsrohr schliesst sich eine Vorlage. Das Rohr wird nun im Verbrennungsofen zur dunkeln Rothgluth erhitzt, indem man langsam

mit den Flammen von vorn nach hinten vorgeht. Hierbei geht eine tiefbraun gefärbte Flüssigkeit über. Dieselbe wird mit Salzsäure übersättigt, filtrirt und eingeengt. Nach nochmaliger Filtration wird zur Trockne verdampft. Aus dem sich ausscheidenden salzsauren Salz setzt man durch Kalilauge das Isochinolin in Freiheit und nimmt dasselbe mit Aether auf. Nach dem Verdunsten des Aethers fractionirt man den Rückstand, wobei Isochinolin zwischen 236 und 237° übergeht.

Vorgang.

Das Homo-o-phtalimid geht durch die reducirende Wirkung des Zinkstaubs in Isochinolin über.

III. **Darstellung** aus Derivaten des β-Naphtochinons.

Ausgangsmaterial: Isocarbostyrilcarbonsäure (S. 516).

Je 5 g Isocarbostyrilcarbonsäure werden mit 120 g Zinkstaub im Wasserstoffstrom erhitzt. Das Destillat bildet ein hellgelbes, klares Oel und besteht zum grössten Theile aus Isochinolin.

Durch einmalige Fractionirung erhält man daraus das Isochinolin ganz rein.

Vorgang.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\text{-}NH \\ | \\ CH{=}C\text{-}COOH\end{matrix}\right. + H_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH{=}N \\ | \\ CH{=}CH\end{matrix}\right. + H_2O + CO_2.$$

Prüfung.

Isochinolin bilde eine farblose Flüssigkeit, welche bei 236 bis 236,5° siedet und beim Einstellen in Eiswasser zu einer strahlig krystallinischen Masse vom Schmelzpunkt 20—22° erstarrt. Löse 0,5 g Isochinolin in 5 ccm absoluten Alkohols und füge zu der Lösung eine alkoholische Pikrinsäurelösung. Es entsteht das Pikrat C_9H_7N, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, welches in hellgelben feinen Nadeln ausfällt. Dasselbe schmilzt unter vorhergehender Sinterung bei 220—221° (Gabriel).

Dichlorisochinolin, $C_9H_5Cl_2N = 197,5$.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH{=}CCl \\ | \\ CCl{=}N\end{matrix}\right.$$

Synonymon: Py-1-3-Dichlorisochinolin.

Litteratur: Gabriel, Berichte 1886, **19**, 1655, 2355.

Ausgangsmaterialien: Gelbe Schmelze bestehend aus rohem Homo-o-phtalimid (s. S. 439); Phosphoroxychlorid.

Darstellung.

Je 8 g rohes Homo-o-phtalimid werden mit 24 g Phosphoroxychlorid in Einschliessrohre gebracht und letztere 3 Stunden lang auf 150—170° erhitzt. Den Rohrinhalt, welcher nach dieser Operation aus einer dunkelgefärbten Flüssigkeit besteht, giesst man langsam in 5 Volumen Alkohol ein. Die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, welcher mit Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt und dann abfiltrirt wird. Auf dem Filter bleibt dunkelgefärbtes Dichlorisochinolin (ca. 4 g), welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle oder durch Destillation gereinigt wird. Bei der Reinigung durch Destillation geht die Dichlorbase bei 305—307° über.

Vorgang.

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_2\text{-}CO\\ \quad\;\;|\\ CO\text{-}NH\end{array}\right. + POCl_3 = C_9H_5Cl_2N + HCl + HPO_3.$$

Neben Dichlorisochinolin entsteht bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Homo-o-phtalimid noch α-Chloroxyisochinolin von der Zusammensetzung

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_2\text{-}CO\\ \quad\;\;|\\ CCl{=}N\end{array}\right. \quad \text{oder} \quad C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH{=}C.OH\\ \quad\;\;|\\ CCl{=}N\end{array}\right.$$

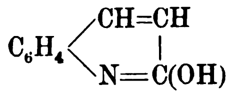
Um letzteres zu gewinnen, übersättigt man das alkalische Filtrat von der Dichlorbase mit Salzsäure. Hierbei fällt eine dunkle, harzdurchtränkte Krystallmasse aus, welche man nach 24stündigem Stehen abfiltrirt und mit Alkohol auswäscht. Hierdurch wird sie in fast farblose Krystallblättchen (ca. 0,9 g) verwandelt. Nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol bildet das α-Chloroxyisochinolin derbe Nadeln, welche bei 195—197° unter Aufschäumen und Bildung einer rothgelben Flüssigkeit schmelzen.

Prüfung.

Dichlorisochinolin bilde aus Alkohol umkrystallisirt lange, flache Nadeln vom Schmelzpunkt 122—123° und vom Siedepunkt 305—307°. Es ist leicht löslich in Chloroform, Aether, Benzol, Eisessig und heissem Alkohol.

Geht durch Behandlung mit Jodwasserstoff in Isochinolin über (siehe S. 510).

Carbostyril, $C_9H_7NO = 144,7$.



Synonyma: Py-2-Oxychinolin, α-Oxychinolin.

Litteratur: Chiozza, Liebig's Ann. 1852, **88**, 118; Kühner, Zeitschr. f. Chem. **1865**, 2; Tiemann u. Oppermann, Berichte 1880, **13**, 2070; Friedländer u. Ostermaier, Berichte 1884, **14**, 1916; Königs, Berichte 1885, **18**, 2395; Erlenmeyer u. Rosenhek, Berichte 1885, **18**, 3295; Einhorn u. Lauch, Berichte 1886, **19**, 53; Roos, Berichte 1888, **21**, 619.

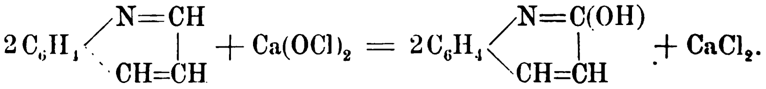
Ausgangsmaterialien: Chinolin; Chlorkalklösung.

Die Oxydation des Chinolins führt man zweckmässig nur in ganz kleinen Portionen aus, da die Reaction sonst zu heftig wird.

Darstellung.

Man presse 1 kg frischen Chlorkalk in Tafeln (vgl. Thiele, Liebig's Ann. 1889, **253**, 240), fülle die festen Stücke in eine weithalsige 5-Literflasche, übergiesse sie mit 4 l kaltem Wasser und lasse die verschlossene Flasche 2—3 Tage ruhig stehen. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich eine sehr starke, grünliche Chlorkalklösung gebildet, welche man von den ausgelaugten Stücken klar abgiesst. Je 200 ccm dieser Chlorkalklösung werden in einem 2-Literkolben mit 5 ccm Chinolin am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Nach ungefähr $^3/_4$ Stunden tritt eine sehr heftige Reaction ein, während welcher man die Erwärmung unterbrechen muss; der Eintritt der Reaction ist vorher an der starken Trübung der Flüssigkeit erkenntlich. Ist sie beendet, so wird die nunmehr braun gefärbte Flüssigkeit noch 1—2 Stunden auf dem Wasserbade weiter erwärmt und heiss filtrirt. Beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisiren sternförmig gruppirte, weisse verfilzte Nadeln aus, die aus heissem Wasser umkrystallisirt den Schmelzpunkt 198—199° zeigen. Ausbeute ca. 15 g Carbostyril aus 50 g Chinolin.

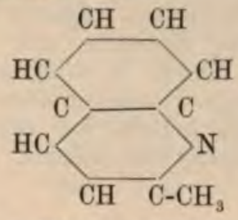
Vorgang.



Prüfung.

Carbostyril bilde aus Wasser krystallisirt weisse verfilzte sternförmig gruppirte Nadeln, oder aus Alkohol grosse Prismen vom Schmelzpunkt 198—199°.

Chinaldin, $C_{10}H_9N = 142,7$.



Litteratur: Döbner u. v. Miller, Berichte 1881, **14**, 2814; 1883, 16, 2465; 1884, **17**, 1699; Scraup, Berichte 1882, **15**, 897; Friedländer u. Gohring, Berichte 1883, **16**, 1835; Wallach u. Wüsten, Berichte 1883, **16**, 2007; G. Schultz, Berichte 1883, **16**, 2600; 1884, **17**, 1965; Actiengesellschaft für Anilinfabrikation zu Berlin, D. R.-P. Nr. 28217 vom 20. Juni 1883 (Friedländer, Theerfarbenfabrikation, I, 189).

Ausgangsmaterialien: Salzsaures Anilin; Paraldehyd; Chlorzink.

Requisiten: Eis.

I. Darstellung.

650 g Paraldehyd werden unter Zusatz von 3 Tropfen concentrirter Schwefelsäure destillirt, indem man die übergehenden Aldehyddämpfe in einer Mischung von $^1/_2$ l Wasser und $^1/_2$ kg Eis auffängt. Sodann löst man 1 kg salzsaures Anilin in 2 l kaltem Wasser auf, setzt auch dieser Flüssigkeit $^1/_2$ kg Eis zu und lässt sie dann durch einen Heber unter Umrühren in die frisch bereitete Aldehydlösung einlaufen. Wenn sich das Gemisch zu färben und zu erwärmen beginnt, kühlt man es durch weitere reichliche Eiszugabe und lässt dann ruhig stehen.

Die anfangs gelbe Masse wird nach einiger Zeit bräunlich und dickflüssig. Nach 3—4tägigem Stehen dampft man die Lösung ein und erhält eine in Wasser leicht lösliche, braunrothe Masse, die man mit 450 g Chlorzink in einen geräumigen Kolben giebt und auf 250° im Oelbade erhitzt. Nach dem Erkalten übersättigt man mit Natronlauge und destillirt das gebildete Chinaldin mit Wasserdampf ab.

II. Darstellung.

Man löst 420 g salzsaures Anilin in 1 l Wasser, fügt eine Lösung von 250 g Paraldehyd in 1 l Wasser hinzu und lässt das Gemisch 7 Tage lang stehen. Alsdann dampft man die Mischung ein, schmilzt den Rückstand nach Zugabe von 210 g Chlorzink in einer Retorte im Oelbad bei 250°, übersättigt mit Natronlauge und destillirt das Chinaldin mit Wasserdampf ab. Die Ausbeute beträgt 133 g Chinaldin.

Prüfung.

Chinaldin bilde eine unter 716 mm Druck bei 238—239° siedende Flüssigkeit (Hoogewerff und van Dorp, Recueil 3, 344,

fanden den Siedepunkt unter 750 mm Druck bei 244—245°) von schwach chinolinartigem Geruch, deren Salze in Wasser meist leicht löslich sind und gut krystallisiren. Schwer löslich sind das pikrinsaure Chinaldin (hellgelbe Krystalle) und das saure chromsaure Chinaldin, welches aus Wasser in zolllangen, gelbrothen Nadeln krystallisirt. Von wässeriger Chromsäurelösung wird die Base kaum angegriffen und lässt sich dadurch von etwa beigemengtem Anilin befreien. Mit Phtalsäureanhydrid entsteht Chinophtalon (S. 518).

Isocarbostyrilcarbonsäure, $C_{10}H_7O_3N = 188,6$.

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CO\text{-}NH \\ \quad\;\;| \\ CH{=}C\text{-}COOH \end{array}\right.$$

Litteratur: Bamberger u. Kitschelt, Berichte 1892, **25**, 888, 1138; Zincke, Berichte 1892, **25**, 1496.

Ausgangsmaterialien: Isocumarincarbonsäure (S. 337); bei 0° gesättigtes Ammoniak.

Darstellung.

20 g Isocumarincarbonsäure werden mit 20 ccm bei 0° gesättigtem, wässerigem Ammoniak im Einschmelzrohr eine halbe Stunde lang im Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Ammoniaksalz der Säure in weissen, asbestartigen Nadeln ab. Zur Reinigung löst man das Ammoniumsalz in heissem Wasser und zersetzt mit verdünnter Salzsäure. Die Isocarbostyrilcarbonsäure scheidet sich in dicken, aufgequollenen, schwer trocknenden Flocken aus, welche abfiltrirt und aus heissem Eisessig umkrystallisirt werden. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in feinen, weissen, stark verfilzten Nadeln aus.

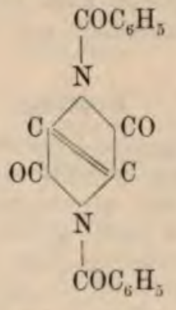
Vorgang.

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CO\text{-}O \\ \quad\;\;: \\ CH{=}C\text{-}COOH \end{array}\right. + NH_3 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CO\text{-}NH \\ \quad\;\;| \\ CH{=}C\text{-}COOH \end{array}\right. + H_2O.$$

Prüfung.

Isocarbostyrilcarbonsäure bilde weisse, stark verfilzte Nadeln, welche bei 280° noch nicht schmelzen; bei stärkerem Erhitzen tritt unter Schwärzung Schmelzen und Sublimiren ein. Durch Erhitzen mit viel Zinkstaub im Wasserstoffstrome geht die Isocarbostyrilcarbonsäure in Isochinolin über (siehe S. 510).

Hippuroflavin, $C_{18}H_{10}N_2O_4 = 317,3$.



Litteratur: Rügheimer, Berichte 1888, **21**, 3321; Küsel, Inaug.-Dissertation, Kiel 1894.

Ausgangsmaterialien: Hippursäureäthylester (S. 484); Phosphorpentachlorid.

Darstellung.

In einem Kolben von ca. 1 l Inhalt werden 100 g Hippursäureäthylester mit 202 g Phosphorpentachlorid gemischt und das Gemisch am Rückflusskühler *vorsichtig* erwärmt, um eine zu heftige Entwickelung von Salzsäuregas zu verhindern. Nachdem das Phosphorpentachlorid sich in dem geschmolzenen Ester völlig gelöst hat, wird die erhaltene gelbe bis gelbrothe Lösung noch warm in Einschliessröhren gegossen.

Die Röhren werden mehrere Stunden genau und gleichmässig auf 140° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Hippuroflavin in Krystallen ab.

Die von dem rohen Hippuroflavin abgesaugte braune Flüssigkeit wird von Neuem in Röhren erhitzt. Nach dem Erkalten scheiden sich dann wieder Krystalle von Hippuroflavin ab und zwar mitunter in derselben Menge wie beim ersten Erhitzen.

Das so gewonnene Hippuroflavin wird durch Auskochen mit Alkohol gereinigt. Zur weiteren Reinigung eignet sich Nitrobenzol, doch ist es hierin sehr schwer löslich.

Die Ausbeute beträgt im günstigsten Falle 20% des angewandten Esters.

Vorgang.

$$2\,C_{11}H_{13}NO_3 = C_{18}H_{10}N_2O_4 + 2\,C_2H_6O + 4\,H.$$

Der Wasserstoff wird unter dem oxydirenden Einflusse des Phosphorpentachlorids in Form von Salzsäure abgespalten, der Alkohol geht in Chloräthyl u. a. m. über.

Die Ausbeute in den einzelnen Röhren ist sehr ungleich. Während einige ziemlich viel Krystalle von Hippuroflavin enthalten, ist in anderen eine dunkelbraune Flüssigkeit zu beobachten. Lässt

man die Temperatur zu hoch steigen, so verwandelt sich der Inhalt der Röhren in eine ziemlich zähflüssige schwarze Masse. Der Druck in den Röhren ist im letzteren Falle sehr stark, während er, wenn die Temperatur ganz gleichmässig auf 140° gehalten war, nur gering ist.

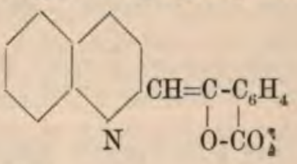
Prüfung.

Hippuroflavin bilde grosse Krystalle, welche in Wasser, Alkohol und Aether so gut wie unlöslich sind.

In Eisessig löst es sich in sehr geringer Menge und fällt nach dem Erkalten langsam in Form gelber, kurzer Nadeln aus. Der Schmelzpunkt des Hippuroflavins liegt über 300°. Beim Erhitzen zwischen 2 Uhrgläsern sublimirt ein kleiner Theil in citronengelben Krystallen, während der andere Zersetzung erleidet. Das Hippuroflavin wird von wässeriger Natronlauge nicht gelöst, von alkoholischer wird es unter Ammoniakentwickelung zersetzt.

Uebergiesse 0,5 g Hippuroflavin mit 5 ccm concentrirtem, wässerigem Ammoniak. Letzteres nimmt bald eine rothe Färbung an.

Chinolingelb, $C_{18}H_{11}NO_2 = 272,4$.



Synonymon: Chinophtalon.

Litteratur: Jacobsen u. Reimer, Berichte 1889, **16**, 1082.

Ausgangsmaterialien: Chinaldin (S. 515); Phtalsäureanhydrid; wasserfreies Chlorzink.

Requisiten: Ein Oelbad.

Darstellung.

Man erhitzt in einem mit Steigrohr versehenen Kolben 150 g Phtalsäureanhydrid mit 145 g Chinaldin und 150 g wasserfreiem Chlorzink 4—5 Stunden lang im Oelbad auf 200°. Die beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse löst man durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° und giesst die Masse in das etwa 20fache Volumen Wasser. Der Farbstoff scheidet sich in braungelben Flocken aus, die man absaugt und zunächst aus Eisessig, darnach aus Alkohol umkrystallisirt.

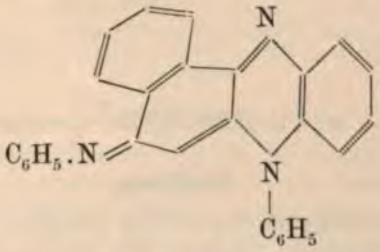
Vorgang.

$$C_8H_4O_3 + C_{10}H_9N = C_{18}H_{11}NO_2 + H_2O.$$

Prüfung.

Chinolingelb krystallisirt aus Alkohol in feinen, goldgelben Nadeln, die bei 234—235° schmelzen und bei höherem Erhitzen ohne Zersetzung sublimiren. Es ist unlöslich in Wasser, wenig in Aether, leichter in kochendem Alkohol und besonders leicht löslich in Eisessig. Das Chinolingelb löst sich leicht in concentrirter Schwefelsäure auf, fällt aber beim Eingiessen der Lösung in Wasser vollkommen schwefelsäurefrei wieder aus, besitzt also keine ausgeprägt basischen Eigenschaften mehr. Verdünnte Lösungen färben Seide und Wolle ohne Beize lebhaft gelb, die Färbung widersteht sowohl dem Lichte, als der Einwirkung von Säuren und Alkalien. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 240° wird der Farbstoff in die Componenten gespalten.

Phenylrosindulin, $C_{28}H_{19}N_3 = 396{,}2$.



Litteratur: O. Fischer u. Hepp, Berichte 1888, **21**, 2621; Liebig's Ann. 1880, **256**, 240; 1891, **262**, 240; 1893, **272**, 317; Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. Nr. 45370 vom 6. Mai 1888; Nr. 52922 vom 27. October 1889; Nr. 58601 vom 7. November 1890; Nr. 67339 vom 20. Februar 1892.

Ausgangsmaterialien: Nitronaphtalin, Anilin, salzsaures Anilin (S. 415).

Darstellung (D. R.-P. Nr. 67339).

140 g Nitronaphtalin, 360 g salzsaures Anilin, 120 g Anilin werden in einem mit Rührer versehenen Porcellanbecher, der sich in einem Oelbade befindet, erhitzt. Bei ungefähr 130° ist die Mischung geschmolzen, deren Temperatur man von da ab unter beständigem Rühren langsam steigert.

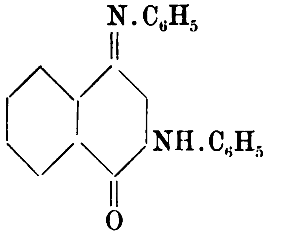
Zwischen 150—160° beginnt die Farbstoffbildung und schreitet

bei der genannten Temperatur stetig weiter; um die Reaction zu beschleunigen, kann man die Schmelze bis auf 180—190° erhitzen und bei dieser Temperatur einige Stunden erhalten, bis sich eine Zunahme an Farbstoffbildung nicht mehr erkennen lässt.

Die Schmelze wird hierauf in eine Mischung von 1 l Wasser und 300 ccm Salzsäure (32% HCl enthaltend) eingetragen; man kocht auf, verdünnt mit 1 l Wasser und saugt ab; der Filterrückstand wird nochmals mit 1 l Wasser angerührt und wieder filtrirt. Zur Reinigung des auf dem Filter zurückbleibenden, in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe löslichen Phenylrosindulins kann man dasselbe durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure möglichst erschöpfen und aus den erhaltenen Filtraten das Chlorhydrat des Phenylrosindulins durch Zusatz von Kochsalz abscheiden das rohe Chlorhydrat wird durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und schliesslich in Lösung mit Natronlauge versetzt, worauf die abgeschiedene Base getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt wird.

Vorgang.

Zunächst bildet sich Anilidonaphtochinonanil



welches mit Anilin zu Phenylrosindulin zusammentritt.

Prüfung.

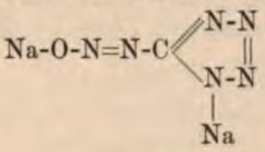
Phenylrosindulin bilde braunrothe Blättchen vom Schmelzpunkt 235°, die sich schwer in Alkohol, fast gar nicht in Wasser lösen.

Mit Säuren bildet es gut krystallisirende, schwer lösliche Salze, und zwar sind die neutralen Salze roth, die sauren grün; letztere dissociiren sehr leicht.

Charakteristisch für Phenylrosindulin ist die lebhaft grüne Färbung seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure, welche beim Verdünnen in Rosenroth übergeht.

L. Diazoverbindungen.

Diazotetrazotsaures Natrium, $CN_6ONa_2 = 157,8$.



Litteratur: Thiele u. Marais, Liebig's Ann. 1893, **273**, 147.

Ausgangsmaterialien: Amidotetrazotsäure (S. 501); flüssiges rein blaues Stickstofftrioxyd, siehe Präparatenkunde Bd. I, S. 247.

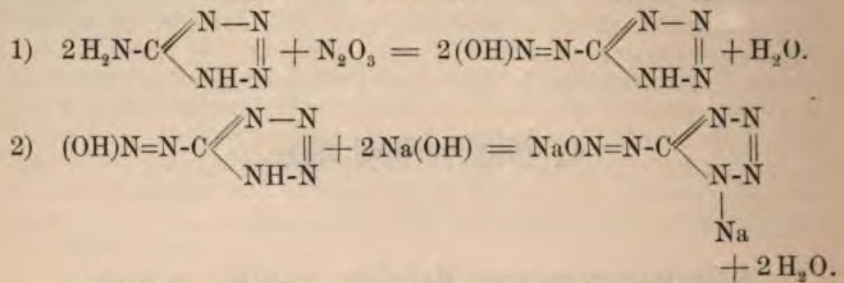
Darstellung.

20,6 g Amidotetrazotsäure werden in wenig warmem Wasser gelöst und allmählich unter Umrühren in ein Gemisch von Wasser und viel Eis eingetragen, während man gleichzeitig aus einer Glashahnbürette die nöthige Menge Stickstofftrioxyd in Chloroform gelöst hinzutropfen lässt, bis ein in die Lösung getauchtes Jodkaliumstärkepapier sofort gebläut wird. Die etwa 1,5—2 l betragende Flüssigkeit wird von dem Chloroform getrennt und sofort mit der berechneten Menge (16 g) chemisch reinen, besonders von Kohlensäure freien Aetznatrons versetzt. Die stark gelb gefärbte Flüssigkeit wird nun bei einer unter 80° liegenden Temperatur im Vacuum unter Durchleiten eines kohlensäurefreien Luftstroms eingekocht. Zweckmässig geschieht dies in einem nicht zu grossen Fractionskolben, welcher durch ein Hahnrohr mit einem daneben stehenden Reservoir in Verbindung steht, so dass man die zu concentrirende Flüssigkeit in dem Maasse nachlaufen lassen kann, als Wasser abdestillirt.

Beim Erkalten der auf etwa 100 ccm eingedampften Flüssigkeit scheidet sich meist ein gelbes Salz aus. Das Filtrat davon lässt auf Zusatz von absolutem Alkohol das diazotetrazotsaure Natrium

als weissen Niederschlag fallen; in sehr wenig Wasser gelöst wird das Salz durch tropfenweisen Zusatz von Alkohol in Nädelchen gefällt, welche meist etwas gelblich sind. Wenn die Kohlensäure der Luft nicht sorgfältig abgehalten wurde, oder wenn man zu viel Stickstofftrioxyd anwandte, enthält das Salz sehr leicht etwas Carbonat oder Nitrit.

Vorgang.



Giebt man die ganze Amidotetrazotsäure auf einmal zu dem Eis, so kann es leicht vorkommen, dass ein Theil sich ausscheidet und der Reaction entzieht.

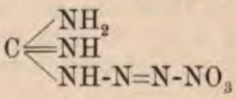
Das beim Eindampfen der Flüssigkeit entstehende gelbe Salz ist wahrscheinlich Oxyazotetrazolnatrium; es explodirt beim Erhitzen mit furchtbarer Gewalt, ist dagegen durch Schlag oder Reibung nicht zur Explosion zu bringen.

Prüfung.

Diazotetrazotsaures Natrium bilde in ganz reinem Zustande weisse Nädelchen, welche in Wasser ausserordentlich leicht mit stark alkalischer Reaction löslich sind. Beim Erhitzen verpufft das Salz schwach, während es sich beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure unter Feuererscheinung zersetzt.

Löse 0,5 g diazotetrazotsaures Natrium in 5 ccm Wasser und füge hierzu eine Lösung von 1 g β-Naphtylamin in 2 ccm Eisessig. Sofort fällt ein hellrother voluminöser Niederschlag von Tetrazol-azo-β-Naphtylamin nieder, welcher aus Alkohol als grünglänzendes Pulver vom Verpuffungspunkt 184° krystallisirt.

Diazoguanidinnitrat, $CN_6H_4O_3 = 147,9$.



Litteratur: Thiele, Liebig's Ann. 1892, **270**, 46.

Ausgangsmaterialien: Amidoguanidinnitrat (S. 489); Salpetersäure; Natriumnitrit.

Darstellung.

Man übergiesst in einem Becherglase 137 g Amidoguanidinnitrat mit 200 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 (5mal normal) und lässt in das Gemisch etwa 200 ccm einer fünffach normalen Natriumnitritlösung (hergestellt durch Lösen von 350 g Nitrit in Wasser und Auffüllen zum Liter) einlaufen, bis alles Amidoguanidin umgewandelt ist, was an dem Auftreten freier salpetriger Säure und Gelbfärbung der Flüssigkeit zu bemerken ist. Man verhindert während der Diazotirung durch Kühlen mit Wasser, dass die Temperatur 40° übersteigt, lässt aber andererseits das Thermometer auch nicht zu sehr heruntergehen, damit das Amidoguanidinnitrat rasch in Lösung geht. Eine Zersetzung des entstehenden Diazonitrats ist dabei nicht zu befürchten.

Die so erhaltene Lösung von Diazoguanidinnitrat überlässt man in flachen Schalen in sehr dünner Schicht der freiwilligen Verdunstung, wobei sich grosse Krystalle des Nitrats, untermischt mit Natriumnitrat, abscheiden. Statt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zu verdunsten, kann man sie auch im Vacuum bei einer 70° nicht übersteigenden Temperatur möglichst schnell zur Trockne einkochen. In beiden Fällen wird die ausgeschiedene Krystallmasse abgepresst, fein zerrieben und rasch mit kochendem absolutem Alkohol ausgekocht, der beim Erkalten Diazoguanidinnitrat in derben Tafeln oder Prismen ausscheidet. Die alkoholische Mutterlauge kann zur Gewinnung weiterer Mengen entweder der Verdunstung überlassen werden, oder mit viel absolutem Aether gefällt werden. Es entsteht eine milchige Trübung, die sich schnell in glänzende Nädelchen des Diazoguanidinnitrats verwandelt.

Vorgang.

$$C\begin{cases}NH_2\\ =NH\\ NH_2HNO_3\end{cases} + HNO_2 = C\begin{cases}NH_2\\ =NH\\ NH\text{-}N{=}N.NO_3\end{cases} + 2\,H_2O.$$

Prüfung.

Diazoguanidinnitrat krystallisire in farblosen Tafeln oder Prismen, welche in Wasser sowie in absolutem Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich sind und bei 129° schmelzen. Durch Schlag oder Reibung ist es nicht zur Explosion zu bringen, auch beim Erhitzen detonirt es nicht, sondern verpufft nur schwach mit grosser, orangegelber Flamme.

Diazoessigester, $C_4H_6N_2O_2 = 113,8.$

$$\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} \!\!> CH\text{-}COOC_2H_5.$$

Litteratur: Curtius, Journ. prakt. Chem. 1888, [2] **38**, 401; Jay u. Curtius, Berichte 1894, **27**, 775.

Ausgangsmaterialien: Monochloressigsäure, Chlorammonium, Natriumacetat, Natriumnitrit.

Requisiten: Ein Salzsäureentwickelungsapparat.

Darstellung.

100 g Monochloressigsäure und 100 g Chlorammonium werden in einem Literkolben in 200 g Wasser gelöst und vorsichtig 200 g gepulverter Kalk so langsam zugegeben, dass sich während des Eintragens die Flüssigkeit nicht über 40—50° erwärmt. Man lässt den Kolben einen Tag an mässig warmem Ort bei 40—50° stehen und erwärmt am zweiten Tage unter oftmaligem Umschütteln so lange auf dem Wasserbade, bis alles Ammoniak verschwunden ist.

Die Flüssigkeit wird mit concentrirter Salzsäure übersättigt und in einer Porcellanschale unter beständigem Umrühren auf dem Wasserbade in eine pulverige, gelbliche Masse verwandelt. Letztere wird in einem Kolben mit 100 g absolutem Alkohol überschichtet und trockenes Salzsäuregas bis zur vollständigen Sättigung unter Erwärmen eingeleitet, wobei in der Hitze meist völlige Lösung eintritt. Die syrupöse Flüssigkeit wird in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade unter beständigem Umrühren möglichst zur Trockne gebracht, in 200 ccm Wasser gelöst und so viel Natriumacetat zugesetzt, dass eine abgekühlte Probe im Reagensrohr auf Zugabe von Natriumnitrit keine heftige Reaction mehr anzeigt. Die ganze Menge abgekühlter Flüssigkeit wird nun unter Zusatz von Eis mit 100 g Natriumnitrit versetzt und der langsam entstehende Diazoessigester mit Aether ausgeschüttelt.

Die ätherischen Auszüge wäscht man mit wenig Soda, dann mit Wasser, entwässert sie über Chlorcalcium und destillirt sie, bis die Temperatur der siedenden Flüssigkeit auf 65° gestiegen ist. Dann lässt man erkalten und schüttelt mit dem gleichen Volumen einer kaltgesättigten Lösung von reinem Aetzbaryt. Das Gemisch wird nun in Portionen von 15—20 g im Dampfstrome erhitzt, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung 2 Wochen lang über Chlorcalcium getrocknet. Hierauf destillirt man den Aether ab und lässt den Ester zur Entfernung der letzten Beimengungen (Aether etc.) 2—3 Tage über Vitriolöl im Vacuum stehen oder destillirt ihn im Vacuum.

Vorgang.

$$Cl.CH_2\text{-}COOH + NH_3 = NH_2.CH_2\text{-}COOH + HCl.$$

$$NH_2.CH_2\text{-}COOH + HO.C_2H_5 = NH_2CH_2\text{-}COOC_2H_5 + H_2O.$$

$$NH_2CH_2\text{-}COOC_2H_5 + HNO_2 = \begin{matrix}N\\ \| \\ N\end{matrix}\!\!>CH\text{-}COOC_2H_5 + 2\,H_2O.$$

Prüfung.

Diazoessigester bilde ein citronengelbes, eigenthümlich riechendes Oel, das im Kältegemisch blätterig erstarrt und bei 22° schmilzt. Im Vacuum siedet der Ester unzersetzt. Bei 720 mm siedet er nicht ganz unzersetzt bei 140—141°; gegen Ende der Destillation erfolgt Verpuffung. Bei 61 mm Druck liegt der Siedepunkt bei 84°, das spec. Gew. beträgt bei 24° 1,083. Diazoessigester explodirt nicht durch Schlag, wohl aber sehr heftig beim Uebergiessen mit Vitriolöl. Er ist wenig löslich in Wasser, mischt sich aber mit Alkohol, Benzol, Ligroïn und Aether. Diazoessigester geht durch Behandlung mit reducirenden Substanzen in Hydrazin über (s. S. 486).

Diazobenzolsäure, $C_6H_6N_2O_2 = 137,7.$

$$C_6H_5NH.NO_2.$$

Litteratur: Bamberger u. Storch, Berichte 1893, **26**, 472; Bamberger u. Landsteiner, daselbst 1894, **27**, 363; Farbwerke vormals Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M., D. R.-P. Nr. 70813 vom 24. Januar 1893.

Ausgangsmaterialien: Anilin, Natriumnitrit, Ferricyankalium.

Darstellung.

30 g Anilin werden in einer Mischung von 80 ccm concentrirter Salzsäure und 80 ccm Wasser gelöst und die auf 0° abgekühlte Lösung unter Umrühren allmählich mit 25 g Natriumnitrit, welches in 20 ccm Wasser gelöst ist, versetzt. Die Lösung darf auf Zusatz von Natriumacetat keine Spur einer Ausscheidung von Diazoamidobenzol geben, anderenfalls tritt bei der Oxydation Verharzung ein. Man lässt die Diazolösung unter starkem Rühren in dünnem Strahle in eine mit viel Eis gekühlte Lösung von 215 g Ferricyankalium, welche mit 360 g 20%iger Natronlauge versetzt ist, einfliessen. Ist für gute Kühlung gesorgt worden, so entwickelt sich dabei kein Gas und die Lösung bleibt völlig klar. Die Mischung wird unter Eiskühlung sich selbst überlassen, bis kein unverändertes Diazobenzol mehr nachweisbar ist.

Zur Erkennung des Diazobenzols bedient man sich dabei am bequemsten einer ammoniakalischen Lösung von β-naphtoldisulfosaurem Natrium (Rothsalz). Sobald ein Tropfen der Oxydationsflüssigkeit mit dieser Rothsalzlösung keine Färbung mehr erzeugt, säuert man mit 30%iger Schwefelsäure unter Eiskühlung an, bis Congopapier rein blau gefärbt wird; dann äthert man sofort erschöpfend aus und entzieht der ätherischen Schicht die Säure durch mehrmaliges Durchschütteln mit starkem Ammoniak. Die ammoniakalische Lösung wird einige Zeit mit Thierkohle gekocht, durch Eindampfen concentrirt und unter Eiskühlung angesäuert. Hierbei scheidet sich die Diazobenzolsäure als Krystallbrei aus. Derselbe wird abgesaugt und im Dunkeln auf Thontellern getrocknet. Der geringe Rest, der im Filtrat verbleibt, kann mittelst Aether gesammelt werden. Die Ausbeute an reiner Säure beträgt 55% vom angewendeten Anilin.

Vorgang.

$$C_6H_5N{=}N.OH + O = C_6H_5NH.NO_2.$$

Der Vorgang vollzieht sich wahrscheinlich in 2 Phasen, indem sich das Diazobenzolnatrium $C_6H_5N{=}NONa$ zunächst in Phenylnitrosaminnatrium C_6H_5NNaNO umlagert, welches dann zu dem Anilid der Salpetersäure oxydirt wird.

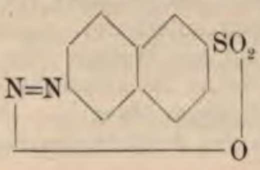
Prüfung.

Diazobenzolsäure bilde weisse, perlmutterglänzende, schuppenförmige Blättchen, welche bei 46—46,5° zu einem farblosen Oel schmelzen. Beim Erkalten erstarrt letzteres wieder krystallinisch. Erhitzt man stärker, so verpufft die Diazobenzolsäure zwischen 97 und 98°. Diazobenzolsäure ist in Wasser, besonders kaltem, mässig schwer löslich und wird durch Kochsalz ausgesalzen. Organische Lösungsmittel nehmen sie sehr leicht auf, nur Ligroïn löst in der Kälte wenig und selbst kochend nicht viel. Alkalien, Alkalicarbonate und Ammoniak nehmen Diazobenzolsäure spielend auf und setzen sie auf Zusatz von Mineral- oder Essigsäure als schnell erstarrendes Oel oder auch sogleich in blätterigen Krystallen ab. Sie röthet Lackmus, ist aber ohne Einfluss auf Tropäolinpapier. Beim Stehen am Licht färbt sie sich allmählich gelbbraun.

Löse 1 g Diazobenzolsäure in 1 ccm warmer nicht zu verdünnter Kalilauge. Beim Erkalten krystallisirt das Kaliumsalz in seideglänzenden, radial gruppirten, langen Nadeln aus.

Löse 1 g Diazobenzolsäure in 10 ccm sehr verdünnter Essigsäure und füge hierzu 1 ccm Phenylhydrazin. Es findet Erwärmung statt und alsbald scheiden sich glänzende, weisse Blättchen ab, welche den Gefässinhalt nach kurzer Zeit in einen festen Brei verwandeln. Man sauge dieselben ab und krystallire sie aus kochendem Wasser um. Beim Erkalten krystallisirt diazobenzolsaures Phenylhydrazin in atlasglänzenden, gezackten Nadeln aus, welche bei 94,5 bis 95° schmelzen.

Amphi-Diazonaphtalinsulfosäure, $C_{10}H_6N_2SO_3 = 234{,}6$.



Synonymon: 2-6-Diazonaphtalinsulfosäure.

Litteratur: Brönner, D. R.-P. Nr. 22547 vom 5. Juli 1882; Friedländer, Theerfarbenfabrikation I, 414; Forsling, Berichte 1887, **20**, 76.

Ausgangsmaterial: Amphi-naphtylaminsulfosäure (2-6-Naphtylaminsulfosäure Brönner).

Requisiten: Eis.

Darstellung.

175 g trockene Brönner'sche Naphtylaminsulfosäure oder 300 g einer 58%igen dicken Paste dieser Säure werden in einer Schale in 4 l heissem Wasser suspendirt und durch Zusatz von etwa 200 ccm Natronlauge [1 Gewichtstheil Na(OH) auf 5 Theile H_2O] in Lösung gebracht. Zu der eben alkalisch reagirenden Flüssigkeit giebt man 1100 ccm 5%ige Natriumnitritlösung, giesst durch ein Faltenfilter und stellt das Filtrat in kaltes Wasser. Dann giebt man in eine Schale von 10 l Inhalt 2 kg Eis und 750 ccm concentrirte Salzsäure und lässt die nur noch schwach lauwarme, nitrithaltige Lösung der Amidosäure aus einer Aspiratorflasche oder aus einer grossen Bürette im dünnen Strahle unter ständigem Umrühren in die eiskalte Säure einlaufen. Die Mischung muss dabei beständig etwas freie salpetrige Säure enthalten, die man durch Jodkaliumstärkepapier nachweist. Die Diazoverbindung scheidet sich als kleinkrystallinisches Pulver ab. Nach beendeter Reaction lässt man 1 Stunde stehen, wobei die Reaction auf Jodkaliumstärkepapier nicht verschwinden darf, widrigenfalls man noch etwas Nitrit zuzusetzen hat. Die Diazoverbindung wird auf dem Nutschenfilter abgesaugt und auf Thontellern im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Vorgang.

$$C_{10}H_6 < {NH_2 \atop SO_3H} + HNO_2 = C_{10}H_6 < {N{=}N \atop SO_2} > O + 2\,H_2O.$$

Das Natronsalz der Brönner'schen β-Naphtylaminsulfosäure ist sehr schwer löslich; daher thut man gut, die Lösung nicht völlig erkalten zu lassen, da sonst eine Ausscheidung dieses Salzes erfolgt. Die salzsaure Flüssigkeit, in der sich die Diazoverbindung bildet, muss aber bis zum Ende der Operation eiskalt bleiben.

Prüfung.

Amphidiazonaphtalinsulfosäure bilde ein in kaltem Wasser und organischen Lösungsmitteln unlösliches, gelbes, krystallinisches Pulver, welches beim Kochen mit Wasser oder besser mit verdünnter Schwefelsäure unter lebhafter Stickstoffentwickelung in die leichtlösliche 2-Naphtol-6-sulfosäure übergeht. Ueber die Einwirkung von Phosphorchlorid vgl. bei Amphidichlornaphtalin (S. 83).

Diazoamidobenzol, $C_{12}H_{11}N_3 = 196,7$.

$C_6H_5\text{-}N{=}N.NHC_6H_5$.

Synonyma: Diazobenzolanilid, Benzolazoanilin.

Litteratur: Griess, Liebig's Ann. 1862, **121**, 258; Martius, Zeitschr. f. Chem. **1866**, 381; V. Meyer u. Ambühl, Berichte 1875, **8**, 1074; B. Fischer, Berichte 1884, **17**, 641; Städel u. Bauer, Berichte 1886, **19**, 1953.

Ausgangsmaterialien: Salzsaures Anilin, Natriumnitrit.

Requisiten: Eis.

Darstellung.

65 g salzsaures Anilin werden in 1 l Wasser gelöst und diese Lösung durch 1 kg Eis auf 0° abgekühlt. Hierzu lässt man unter Umrühren im dicken Strahle 700 ccm einer Natriumnitritlösung (50 g Natriumnitrit in 1 l Wasser) fliessen. Nach einer Viertelstunde saugt man dann die ausgeschiedenen Krystalle auf einem Nutschenfilter ab und wäscht sie mit kaltem Wasser. Das über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Diazoamidobenzol wird aus möglichst wenig Benzol umkrystallisirt.

Vorgang.

$$2\,C_6H_5NH_2 + HNO_2 = C_6H_5N{=}N.NHC_6H_5 + 2\,H_2O.$$

Zuerst bildet sich Diazobenzol, welches im Moment des Freiwerdens sich mit 1 Molekül unzersetzten Anilins zu Diazoamidobenzol verbindet. Der angegebene Ueberschuss von Nitrit dient zur Bindung der freiwerdenden Salzsäure.

Prüfung.

Diazoamidobenzol bilde aus Alkohol goldgelbe, aus Benzol bräunliche Blättchen vom Schmelzpunkt 96°.

Bei stärkerem Erhitzen verpufft es. Es ist unlöslich in Wasser

und verdünnten Säuren, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich löslich in heissem, leicht löslich in Aether und Benzol.

Löse 0,5 g Diazoamidobenzol in 5 ccm absolutem Alkohol und füge hierzu eine alkoholische Lösung von Silbernitrat. Es entsteht ein Niederschlag von $C_6H_5N_2 . NC_6H_5Ag$, welcher in rothgelben Nadeln krystallisirt.

Diazoamidobenzol geht durch Behandlung mit Anilin und Salzsäure in Amidoazobenzol über.

Toluol-p-diazopiperidid, $C_{12}H_{17}N_3 = 202,7$.

$CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}N{=}N\text{-}NC_5H_{10}$.

Litteratur: Wallach, Liebig's Ann. 1886, **235**, 244.

Ausgangsmaterialien: Paratoluidin, Piperidin.

Requisiten: Eis.

Darstellung.

In einer Schale von ca. 3 l Inhalt werden 100 g p-Toluidin in 100 ccm Wasser und 260 ccm roher Salzsäure gelöst und diese Lösung noch mit 600 ccm Wasser verdünnt. Nachdem durch Zugabe von 1 kg Eis die Temperatur der Lösung auf 0° gesunken ist, lässt man unter gutem Umrühren eine Lösung von 64 g technischem Natriumnitrit in 500 ccm Wasser in dickem Strahle aus einem Heber rasch zufliessen.

Dabei darf das Eis in der Flüssigkeit nie ganz verschwinden und die Temperatur muss stets unter + 10° bleiben. Zum Schluss soll die Lösung Jodkaliumstärkepapier bläuen, aber nicht stark nach salpetriger Säure riechen.

Inzwischen hat man 100 g Piperidin und 100 g Aetzkali in 500 ccm Wasser gelöst. In diese Lösung wird, nachdem sie durch Eintragen von Eis auf 0° abgekühlt ist, unter Umrühren die Diazoverbindung gegossen. Dabei scheidet sich sofort das Toluol-p-diazopiperidid in festem krystallinischem Zustand aus und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether leicht in derben, grossen Prismen erhalten.

Vorgang.

1) $CH_3.C_6H_4NH_2 + NaNO_2 + 2\,HCl =$
$CH_3.C_6H_4N{=}NCl + NaCl + 2\,H_2O.$

2) $CH_3.C_6H_4.N{=}NCl + NHC_5H_{10} + KOH =$
$CH_3.C_6H_4N{=}N\text{-}N.C_5H_{10} + KCl + H_2O.$

Indem man die freiwerdende Säure durch 1 Molekül Kalihydrat fortnimmt, kommt man mit einem Molekül Piperidin aus, während man im anderen Falle 2 Moleküle Piperidin verbrauchen würde.

Prüfung.

Toluol-p-diazopiperidid bilde grosse Prismen, welche bei 41° schmelzen. Die ganz reine Substanz ist farblos, doch haftet ihr oft eine röthlich gefärbte Substanz an. Toluol-p-diazopiperidid ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in Alkohol und Aether, namentlich in Petroleumäther sehr leicht auf.

Löse 1 g Toluol-p-diazopiperidid in 10 ccm Aether und leite gasförmige Chlorwasserstoffsäure ein; so fällt sofort ein Niederschlag von der Zusammensetzung $CH_3 . C_6H_4 . N{=}N{-}NC_5H_{10} + 2HCl$ aus.

M. Azokörper.

Amidoazobenzol, $C_{12}H_{11}N_3 = 196,7$.

$NH_2\text{-}C_6H_4\text{-}N{=}N\text{-}C_6H_5$.

Litteratur: Mène, Journ. prakt. Chem. 1861, **82**, 482; Griess, Liebig's Ann. 1862, **121**, 262; Griess u. Martius, Zeitschr. f. Chem. **1866**, 132; Kekulé, Zeitschr. f. Chem. **1866**, 689; Städel u. Bauer, Berichte 1886, **19**, 1953.

Ausgangsmaterialien: Anilin; Diazoamidobenzol (S. 528).

Darstellung.

In einem Kolben von 1/4 l Inhalt werden 50 g Anilin auf freier Flamme erwärmt und so viel trockenes Diazoamidobenzol (etwa 30 g) eingetragen, als sich lösen will. Sodann giebt man unter Umschütteln aus einem Tropftrichter allmählich so viel rohe Salzsäure zu (etwa 75 ccm), bis sich keine weissen Nebel mehr bilden und die Masse zu einem dunkeln Krystallbrei erstarrt. Das so erhaltene salzsaure Amidoazobenzol wird aus 3 l heissem Wasser unter Zusatz von noch etwas Salzsäure umkrystallisirt.

Zur Darstellung der freien Base kocht man das Hydrochlorat mit Sodalösung, saugt nach dem Erkalten ab und krystallisirt das Amidoazobenzol aus Benzol oder verdünntem Alkohol um.

Vorgang.

$$C_6H_5\text{-}N{=}N\text{-}NHC_6H_5 + C_6H_5NH_2HCl = C_6H_5\text{-}N{=}N\text{-}C_6H_5NH_2 + C_6H_5NH_2HCl.$$

Prüfung.

Amidoazobenzol bilde gelbe rhombische Prismen, die bei 127° schmelzen und unzersetzt oberhalb 300° destilliren. In heissem Wasser ist es sehr wenig löslich, reichlicher in Aether und in heissem

Alkohol. Sein salzsaures Salz bildet blauviolette Nadeln oder Schuppen. Amidoazobenzol wird beim Kochen mit Zinkstaub rasch entfärbt: Anilin verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen und p-Phenylendiamin lässt sich aus der filtrirten rückständigen Lösung durch Schwefelsäure als schwerlösliches Sulfat ausfällen:

$$C_6H_5N{=}N.C_6H_4.NH_2 + 4H = C_6H_5.NH_2 + H_2N.C_6H_4.NH_2.$$

---

p-Aethoxy-p-oxyazobenzol, $C_{14}H_{14}N_2O_2 = 241{,}5$.

$$C_2H_5O.C_6H_4\text{-}N{=}N.C_6H_4.OH.$$

Synonymon: Aethyldioxyazobenzol.

Litteratur: Riedel, D. R.-P. Nr. 48543 vom 17. Juli 1889 (erloschen 1891; vgl. Friedländer, Theerfarbenfabrikation II, S. 526).

Ausgangsmaterialien: Paramidophenetol (S. 465), Phenol.

Darstellung.

Man diazotirt eine Lösung von 150 g Paramidophenetol und 380 ccm 20%iger Salzsäure in 2200 ccm kaltem Wasser unter Kühlung mit einer Lösung von 70 g Natriumnitrit in 550 ccm Wasser. Die entstandene Diazoverbindung lässt man in eine Lösung von 104 g Phenol und 220 g kohlensaurem Natron in 400 ccm Wasser einlaufen. Nach Verlauf einer Stunde hat sich das Aethyldioxyazobenzol quantitativ abgeschieden, welches nach dem Absaugen aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt wird.

Vorgang.

$$\underset{\text{Amidophenetol}}{C_6H_4{<}^{N=NCl}_{OC_2H_5}} + C_6H_5ONa = \underset{\text{Aethyldioxyazobenzol}}{C_2H_5O.C_6H_4\text{-}N{=}N\text{-}C_6H_4.OH} + NaCl.$$

Prüfung.

Aethyldioxyazobenzol bildet kleine braune Nädelchen vom Schmelzpunkt 104,5°. Es löst sich weder in wässerigen kohlensauren Alkalien noch in Ammoniak, leicht dagegen in verdünnter Kalioder Natronlauge. In Alkohol, Eisessig, Aceton, Aether und Chloroform ist es gleichfalls löslich. Durch Einwirkung von Bromäthyl erhält man glatt das symmetrische Diäthoxyazobenzol (s. S. 534).

Paranitranilin-azo-β-naphtol, $C_{16}H_{11}O_3N_3 = 292,4$.

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\ N{=}N\text{-}C_{10}H_6(OH)\end{matrix}$$

Synonyma: Paranitranilinroth; Aetzlack RR der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Litteratur: H. Erdmann, Chem. Industrie **1894**, 38 u. 290.

Ausgangsmaterialien: Paranitranilin, β-Naphtol.

Darstellung.

13,8 g p-Nitranilin werden mit 30 ccm concentrirter Salzsäure und 25 ccm Wasser in einer Reibschale verrieben. Hierzu giebt man durch einen Tropftrichter 50 ccm einer Lösung von 140 g Natriumnitrit in 1 l Wasser. Anfangs geht fast alles in Lösung, dann scheidet sich die Diazoverbindung breiartig ab. Man neutralisirt mit einer Lösung von 14 g Natriumacetat in 15 ccm Wasser und trägt nun die Masse in eine Lösung von 14,5 g β-Naphtol in 40 ccm 10%iger Natronlauge und 160 ccm Wasser ein. Hierbei scheidet sich das Paranitranilin-azo-β-naphtol als zinnoberrother Niederschlag ab. Derselbe wird abgesaugt, gut ausgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet.

Vorgang.

1) $$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\ NH_2\end{matrix} + NaNO_2 + 2\,HCl = C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\ N{=}NCl\end{matrix} + NaCl + 2\,H_2O.$$

2) $$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\ N{=}NCl\end{matrix} + C_{10}H_7(OH) = C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\ N{=}N\text{-}C_{10}H_6(OH)\end{matrix} + HCl.$$

Die Diazotirung des Paranitranilins kann ohne Eis vorgenommen werden, da seine Diazoverbindung in saurer Lösung eine bemerkenswerthe Beständigkeit besitzt.

Prüfung.

Paranitranilin-azo-β-naphtol bilde eine feurige rothe, dicke Paste, die in Wasser, Alkalien und Säuren ganz unlöslich ist und sich auch in Alkohol nur sehr schwer mit goldgelber Farbe auflöst. Nur in concentrirter Schwefelsäure löst sich der Azofarbstoff mit violettrother Farbe und fällt beim Verdünnen mit Wasser in flockiger Form wieder aus.

Phenylazo-β-naphtylamin, $C_{16}H_{13}N_3$ = 246,6.

C_6H_5-N=N-$C_{10}H_6NH_2$.

Litteratur: Bamberger u. Schieffelin, Berichte 1889, **22**, 1376.

Ausgangsmaterialien: Anilin; Natriumnitrit; β-Naphtylamin.

Darstellung.

93 g Anilin werden in einer Mischung von 250 g concentrirter Salzsäure und 240 g Wasser gelöst und die auf 0° abgekühlte Lösung unter Umrühren allmählich mit 71 g Natriumnitrit versetzt, welches in 50 ccm Wasser gelöst ist. Die so erhaltene Diazobenzolchloridlösung trägt man unter Umrühren langsam in eine lauwarme Lösung von 143 g β-Naphtylamin in 1 l 90%igem Alkohol ein. Das Phenyl-azo-β-naphtylamin fällt sofort in glänzenden rothen Nadeln aus. Man giebt 45 g krystallisirtes Natriumacetat zu, wodurch die Reaction vollendet wird und saugt nach hinreichender Abkühlung den Niederschlag ab.

Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Vorgang.

1) $C_6H_5NH_2 + NaNO_2 + 2HCl = C_6H_5N{=}NCl + NaCl + 2H_2O$.

2) $C_6H_5N{=}NCl + C_{10}H_7NH_2 = C_6H_5N{=}N\text{-}C_{10}H_6NH_2 + HCl$.

Der Zusatz von Natriumacetat soll die Bindung der frei werdenden Salzsäure bewirken.

Prüfung.

Phenyl-azo-β-naphtylamin bilde glänzend rothe Nadeln mit grünem Oberflächenschimmer. Durch Reduction spaltet sich der Azokörper in Anilin und 1-2-Naphtylendiamin (S. 448).

---

p-Diäthoxyazobenzol, $C_{16}H_{18}O_2N_2$ = 269,5.

$C_2H_5.O.C_6H_4.N{=}N.C_6H_4.O.C_2H_5$.

Litteratur: Riedel, D. R.-P. vom 17. Juli 1889 (erloschen; vgl. Friedländer, Theerfarbenfabrikation II, S. 526).

Ausgangsmaterialien: p-Aethoxy-p-oxyazobenzol (S. 537); Bromäthyl (S. 32).

Darstellung.

Man löst in 500 ccm Alkohol 100 g trocknes p-Aethoxy-p-oxyazobenzol und 17 g Natronhydrat. Zu der Lösung giebt man 46 g

Bromäthyl und erhitzt in einem eisernen Digestor 10 Stunden lang auf 150°. Man destillirt dann den Alkohol ab, zieht das gebildete Bromnatrium aus dem Rückstand mittelst Wassers aus, dann etwa unangegriffenes Aethyldioxyazobenzol durch verdünnte Natronlauge. Den Rückstand krystallisirt man aus Alkohol um.

Vorgang.

$$\underset{\text{Aethyldioxyazobenzol}}{C_2H_5.O.C_6H_4\text{-}N{=}N\text{-}C_6H_4OH} + C_2H_5Br =$$

$$\underset{\text{Symmetrisches Diäthoxyazobenzol}}{C_2H_5.O.C_6H_4\text{-}N{=}N\text{-}C_6H_4.O.C_2H_5} + HBr.$$

Prüfung.

Diäthoxyazobenzol krystallisirt aus Alkohol in glänzenden gelben Blättchen, die bei 156° schmelzen und unzersetzt sublimiren. In kaustischen Alkalien ist es nicht löslich, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aceton, Eisessig und Chloroform. Durch Reduction in saurer Lösung erhält man p-Amidophenetol (s. S. 465).

N. Cyanverbindungen und Nitrile.

Cyan, $C_2N_2 = 51{,}6$.

$$\begin{array}{c} CN \\ | \\ CN \end{array}.$$

S y n o n y m a: Oxalsäurenitril (Aethandinitril).

Litteratur: **Morrein**, Jahresber. **1859**, 34; **Jacquemin**, Ann. chim. phys. 1885, [6] **6**, 140.

I. **Darstellung** aus Cyankalium.

Ausgangsmaterialien: Cyankalium, Kupfervitriol.

In einem Kolben von ca. 2 l Inhalt löst man 200 g Kupfervitriol in 400 ccm Wasser auf und lässt zu der Lösung eine concentrirte wässerige Lösung von Cyankalium allmählich durch einen Tropftrichter zufliessen. Die Cyanentwickelung tritt sofort lebhaft ein und wird durch Zugabe der Cyankaliumlösung regulirt. Beim Nachlassen der Reaction erwärmt man in einem Wasserbade. Das entweichende Gas leitet man zuerst durch eine leere trockene Waschflasche, dann durch ein U-Rohr welches mit Chlorcalcium gefüllt ist.

Vorgang.

$$2\,CuSO_4 + 4\,KCN = 2\,CuCN + 2\,K_2SO_4 + \begin{array}{c} CN \\ | \\ CN \end{array}.$$

II. **Darstellung** aus Cyankupfer.

Ausgangsmaterialien: Kupfercyanür, Eisenchloridlösung (officinelle).

Das bei der Darstellung I hinterbleibende Cyankupfer **kann**, wenn es nicht eine anderweitige Verwendung findet (Sandmeyer'sche

Reaction), wieder zur Darstellung von Cyangas dienen. Man giesst zu diesem Zweck nach dem Aufhören der Gasentwickelung die Flüssigkeit von dem ausgefallenen Kupfercyanür ab und giebt direkt auf das feuchte Cyanür 450 ccm Eisenchloridlösung vom spec. Gew. 1,26, worauf das entweichende Cyangas in derselben Weise, wie oben angegeben, gereinigt wird.

Vorgang.

$$2\,CuCN + 2\,FeCl_3 = 2\,CuCl + 2\,FeCl_2 + \begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix}.$$

Wendet man nicht absolut reines Cyankalium an, so ist dem Cyan Kohlensäure beigemengt.

Prüfung.

Cyan bilde ein farbloses Gas von stechendem Geruch, welches mit pfirsichblüthrother Farbe brennt. Sein spec. Gew. in Bezug auf Luft beträgt 1,804. Durch Druck oder Abkühlung auf $-20{,}7^0$ wird das Cyan flüssig. Bei noch grösserer Kälte erstarrt es zu durchsichtigen Krystallen und schmilzt dann bei $-34{,}4^0$. Ein Volumen Wasser von 20^0 absorbirt 4,5 Volume Cyan. Die wässerige Lösung färbt sich bald braun, scheidet braune Azulmsäure ab und hält in Lösung Oxalsäure, Ammoniak, Blausäure, Kohlensäure und Harnstoff.

Cyansaures Kalium, KCNO = 80,9.

KCNO.

Synonymon: Kaliumcyanat.

Litteratur: Liebig, Liebig's Ann. 1841, **38**, 108; 1842, **41**, 289; Clemm, Liebig's Ann. 1848, **66**; 382; Lea, Jahresber. **1861**, 789; C. A. Bell, Jahresber. **1875**, 238; Gattermann, Berichte 1890, **23**, 1223; H. Erdmann, Anleitung zur Darstellung chemischer Präparate, S. 7; Berichte 1893, **26**, 2442.

Bei der Darstellung des Kaliumcyanats kommt es besonders darauf an, dass die Ausgangsmaterialien absolut trocken sind und dass die Extraction des Produkts möglichst schnell vorgenommen wird. Es ist daher gut, die Operation mit nicht mehr als 200 g wasserfreiem Ferrocyankalium vorzunehmen.

Ausgangsmaterialien: Gelbes Blutlaugensalz; Kaliumdichromat.

Requisiten: Schale von Eisen oder Nickel.

Darstellung.

Käufliches, nur ganz gröblich zerkleinertes Blutlaugensalz wird in geräumigen Schalen oder Pfannen von Eisen oder Nickel in dünner

Schicht ausgebreitet und auf Volhard'schen Gasöfen bei kleinen Flammen solange erhitzt, bis die Krystalle durch und durch verwittert sind, so dass man beim Durchbrechen der Krystalle keinen Kern von unverändertem gelben Salz mehr bemerkt. Dann erst wird das Salz noch warm zu feinem Pulver zerrieben, wieder auf den heissen Metallflächen ausgebreitet und noch einige Stunden bei gleichmässiger Temperatur getrocknet.

200 g von dem so erhaltenen absolut wasserfreien Ferrocyankalium werden mit 150 g geschmolzenem Kaliumdichromat in warmem Zustande innig verrieben und dieses Gemisch portionsweise mit einem Löffel in eine geräumige eiserne Schale eingetragen. Letztere ist auf einem Gasofen soweit erhitzt, dass jede Portion des eingetragenen Pulvers zu einer schwarzen Masse verglimmt. Man rührt während des Eintragens mit einem eisernen Spatel um. Die Temperatur darf nicht bis zum Schmelzen der Masse steigen. Das schwarze Reactionsprodukt wird noch warm zerrieben und in einem siedenden Wasserbade 10 Minuten lang unter tüchtigem Umschütteln mit einem Gemisch von 900 ccm 80%igem Alkohol und 100 ccm Methylalkohol[1] gekocht. Man decantirt die klare Lösung durch ein Faltenfilter in ein in Eis stehendes grosses Becherglas und kühlt auch den schwarzen Extractionsrückstand sofort durch Einstellen des Kolbens in Eiswasser ab. Indem man die von dem auskrystallisirenden schweren Cyanat abgegossene Mutterlauge immer sofort wieder auf die schwarze Masse zurückgiebt, erschöpft man diese bei der vierten oder fünften Extraction. Die verschiedenen Portionen Cyanat werden auf einem und demselben Filter abgesaugt, mit Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Man gewinnt so etwa 65 g reines, trocknes, nur ganz schwach alkalisch reagirendes Kaliumcyanat, welches man in zugeschmolzenen Reagensgläsern oder in wohl paraffinirten Standgefässen aufheben muss.

Die letzte alkoholische Mutterlauge, die immer schon stark nach Ammoniak riecht, kann noch zur Darstellung von Harnstoff (S. 457) dienen.

Vorgang.

$$K_4Fe(CN)_6 + 2\,K_2Cr_2O_7 = 6\,KCNO + 2\,Cr_2O_3 + FeO + K_2O.$$

Das unveränderte Ferrocyankalium bleibt bei dem Umkrystallisiren aus Alkohol ungelöst zurück. Die heissen Lösungen müssen rasch abgekühlt werden, da bei längerem Erhitzen das in dem verdünnten Alkohol enthaltene Wasser zersetzend auf das Kaliumcyanat einwirken würde.

$$KCNO + 2\,H_2O = K(NH_4)CO_3.$$

Prüfung.

Kaliumcyanat bilde kleine schneeweisse Blättchen oder Nadeln, welche leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem wässerigen Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol sind.

[1] 800 ccm gewöhnlicher Alkohol von 96% werden mit Wasser auf 960 ccm verdünnt und 900 ccm dieses Gemisches mit 100 ccm Methylalkohol versetzt.

Die Löslichkeit in den zur Extraction geeigneten Mischungen ergiebt sich aus folgender Tabelle:

Lösungsmittel	Bei Siedehitze lösen sich	Beim Erkalten krystallisiren
80procentiger Spiritus, rein	62 g	32 g
„ „ mit 10% Methylalkohol	76	37
„ „ „ 10% Aceton . . .	82	13

Das frisch dargestellte Salz darf nur ganz schwach alkalisch reagiren. Beim Aufbewahren, namentlich in nicht absolut trockenem Zustande oder in nicht absolut schliessenden, vor Zutritt feuchter Luft nicht völlig geschützten Gefässen zersetzt es sich rasch unter Entwickelung von Ammoniak und nimmt dabei sehr stark alkalische Reaction an. Ueber Einwirkung von Ammoniumsulfat und von Amidophenetolhydrochlorat vgl. S. 457 und 464.

Zur Prüfung auf seine Reinheit analysire man eine Probe des neutralen Salzes durch Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure und Glühen des hinterbleibenden Kaliumsulfats unter Zusatz von einem Körnchen Ammoniumcarbonat.

Aethylencyanid, $C_4H_4N_2 = 79,9$.

$$\begin{array}{l} CH_2.CN \\ | \\ CH_2.CN \end{array}.$$

Litteratur: Simpson, Liebig's Ann. 1861, **118**, 374; 1862, **121**, 154; Nevole u. Tscherniak, Bulletin 1878, **30**, 101; Fauconnier, Bulletin 1888, **50**, 214.

Ausgangsmaterialien: Aethylenbromid, Cyankalium.

Darstellung.

In einem mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Kolben erhitzt man eine Lösung von 300 g Aethylenbromid in 600 ccm absolutem Alkohol zum Sieden und giebt dann eine gesättigte Lösung von 200 g Cyankalium in Wasser tropfenweise hinzu. Jeder Tropfen veranlasst einen Absatz von Bromkalium, nach weniger als 2 Stunden ist die Umsetzung vollendet. Man lässt den Niederschlag von Bromkalium absitzen, decantirt die Flüssigkeit und verdampft sie auf dem Wasserbade im Vacuum. Den im Destillationsgefäss hinterbleibenden Rückstand nimmt man mit absolutem Alkohol auf und destillirt die Lösung im Vacuum erst aus dem Wasserbade, dann über freiem Feuer. Das Aethylencyanid erstarrt in der Vorlage zu einer farblosen, meist krystallinischen Masse; die Ausbeute beträgt 95—100 g.

Vorgang.

$$C_2H_4Br_2 + 2\,KCN = C_4H_4N_2 + 2\,KBr.$$

Prüfung.

Aethylencyanid bilde eine farblose, krystallinische Masse, die bei 54° schmilzt und unter 10 mm Druck bei 147° siedet. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke zersetzt es sich.

Benzonitril, $C_7H_5N = 102,8$.

$C_6H_5.CN.$

Synonymon: Phenylcyanid.

Litteratur: Fehling, Liebig's Ann. 1844, **49**, 91; Letts, Berichte 1872, **5**, 673; Krüss, Berichte 1884, **17**, 1767; Sandmeyer, Berichte 1884, **17**, 2653; Gasiorowski u. Merz, Berichte 1885, **18**, 1002.

Ausgangsmaterialien: Anilin; Natriumnitrit; Kupfervitriol und Kaliumcyanid oder Rückstände von der Cyangasbereitung.

Darstellung.

In einem Rundkolben von ca. 2½ l Inhalt löst man 685 g krystallisirten Kupfervitriol in 1 l warmem Wasser auf und führt das Salz durch Einfliessenlassen einer Lösung von 355 g Cyankalium in 500 ccm Wasser in weisses Kupfercyanür über (siehe bei Cyan S. 536 und Erdmann, Anleitung, S. 9). Das abgeschiedene Kupfercyanür wird decantirt und zweimal mit Wasser gewaschen. Nun werden 170 g Anilin in eine Mischung von 150 ccm concentrirter Schwefelsäure und 800 ccm Wasser eingetragen und der entstandene dicke Brei von Anilinsulfat nach dem Wiedererkalten mit 1200 ccm Wasser verdünnt. Hierzu giebt man noch 1½ kg fein geschlagenes Eis und lässt, sobald die Temperatur auf 0° gesunken ist, unter tüchtigem Umrühren eine Lösung von 130 g Natriumnitrit in 1 l Wasser einlaufen. Sobald die Diazolösung nach fünfminutenlangem Stehen Jodkaliumstärkepapier noch kräftig blau färbt ist die Operation beendet.

Jetzt giebt man das feuchte Kupfercyanür in einen Thontopf von 5 l Inhalt, giesst ohne Zeit zu verlieren die so erhaltene Lösung von Benzoldiazosulfat unter tüchtigem Umrühren zu dem Kupfercyanür und lässt zur Beendigung der Reaction bis zum nächsten Tage stehen. Alsdann entfernt man die überstehende Flüssigkeit vermittelst eines Hebers von dem am Boden abgesetzten Oel, destillirt dieses mit Wasserdampf und trennt das Nitril im Scheidetrichter von dem mit überdestillirten Wasser. Nach dem Trocknen über

grob zerstossenem Kali wird fractionirt, wobei reines Benzonitril bei 184° übergeht.

Vorgang.

$$C_6H_5.N{=}N.OH + CuCN = C_6H_5.CN + CuOH + N_2.$$

Da nur eine kleine Menge von Benzonitril im Wasser gelöst bleibt, so verlohnt sich die Gewinnung desselben vermittelst Aethers nicht; eher kann man den Versuch machen, den gelösten Rest durch Zusatz von festem Kochsalz zur Abscheidung zu bringen.

Prüfung.

Benzonitril bilde eine nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit, welche bei 184° (uncorr., Sandmeyer) siedet. In einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether erstarrt es und schmilzt wieder bei —17°. Sein spec. Gew. bei 16,8° beträgt 1,0084.

Benzonitril ist mit Alkohol und Aether mischbar und löst sich in 100 Theilen siedenden Wassers. Beim Kochen mit Kali zerfällt Benzonitril in benzoësaures Kali und Ammoniak:

$$C_6H_5.CN + KOH + H_2O = C_6H_5.COOK + NH_3.$$

Benzylcyanid, $C_8H_7N = 116,8$.

$$C_6H_5\text{-}CH_2.CN.$$

Synonyma: Benzylcyanür, ω-Cyantoluol (Phenyläthannitril).

Litteratur: Cannizzaro, Liebig's Ann. 1855, **96**, 247; Mann, Berichte 1881, **14**, 1645; Städel, Berichte 1886, **19**, 1951.

Ausgangsmaterialien: Benzylchlorid, Cyankalium.

Darstellung.

In einem mit Rückflusskühler verbundenen Rundkolben von 2 l Inhalt löst man 120 g Cyankalium in 110 ccm Wasser, giesst zu der erwärmten Lösung allmählich durch das obere Ende des Kühlrohrs eine Lösung von 180 ccm Benzylchlorid in 250 ccm Alkohol und hält das Ganze etwa 4 Stunden hindurch auf dem Volhard-schen Gasofen in gelindem Sieden. Der Kolbeninhalt theilt sich alsbald in zwei Schichten, deren obere während des Siedens eine braunrothe Farbe annimmt. Gleichzeitig scheiden sich am Boden und an den Wandungen des Gefässes Krystalle von Chlorkalium ab. Nach dem Erkalten wird die oben aufschwimmende alkoholische Lösung von Benzylcyanid von der unteren wässerigen Flüssigkeit und dem ausgeschiedenen Chlorkalium abgegossen und über freiem Feuer de-

stillirt. Nachdem der Alkohol und das Wasser entfernt sind, steigt das Thermometer rasch auf 195°; der zwischen 195—240° siedende Antheil wird gesondert aufgefangen und liefert bei nochmaliger Rectification ein farbloses, zwischen 210—235° siedendes Produkt, das hauptsächlich aus Benzylcyanid besteht. Durch nochmalige Destillation wird das Benzylcyanid rein gewonnen.

Vorgang.

$$C_6H_5\text{-}CH_2Cl + KCN = C_6H_5\text{-}CH_2.CN + KCl.$$

Prüfung.

Benzylcyanid bilde eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 231,7° (corr.) und vom spec. Gew. 1,0155 bei 8°.

Para-Tolunitril, $C_8H_7N = 116,8$.

$CH_3.C_6H_4.CN.$

Synonyma: p-Methylbenzonitril (4-Cyan-1-methylbenzen).

Litteratur: Spica u. Paternò, Berichte 1875, **8**, 441; Sandmeyer, Berichte 1884, **17**, 1633, 2653; Baeyer u. Tutein, Berichte 1889, **22**, 2178; Herb, Liebig's Ann. 1890, **258**, 8.

Ausgangsmaterialien: p-Toluidin (S. 423), Natriumnitrit, Kupfervitriol, Kaliumcyanid oder Rückstände von der Cyangasbereitung.

Darstellung.

In einem Rundkolben von ca. 2½ l Inhalt löst man 685 g krystallisirten Kupfervitriol in 1 l warmem Wasser auf und führt dasselbe durch Einfliessenlassen einer Lösung von 355 g Cyankalium in 500 ccm Wasser in weisses Kupfercyanür über (siehe bei Cyan S. 536 und Erdmann, Anleitung S. 9). Das abgeschiedene Kupfercyanür wird decantirt und zweimal mit Wasser gewaschen.

Nun werden 190 g Paratoluidin in eine warme Mischung von 150 ccm concentrirter Schwefelsäure und 800 ccm Wasser eingetragen und der entstandene dicke Brei von p-Toluidinsulfat mit 1200 ccm heissem Wasser verdünnt. Man lässt unter Umrühren erkalten. Dann giebt man zu dem dünnen, feinkörnigen Krystallbrei 1½ kg fein geschlagenes Eis und lässt, sobald die Temperatur auf 0° gesunken ist, unter tüchtigem Umrühren eine Lösung von 130 g Natriumnitrit in 1 l Wasser einlaufen. Sobald die Diazolösung nach fünfminutenlangem Stehen Jodkaliumstärkepapier noch kräftig blau färbt, ist die Operation beendet.

Jetzt giebt man das feuchte Kupfercyanür in einen Thontopf

von 5 l Inhalt, giesst die Diazolösung unter tüchtigem Umrühren darauf und lässt zur Vollendung der unter Aufbrausen erfolgenden Reaction bis zum nächsten Tage stehen. Hierbei scheidet sich das rohe Nitril als gelbbraunes Oel am Boden ab. Man hebert die Hauptmenge der Lösung ab und treibt den Rückstand in einem kräftigen Wasserdampfstrom über. In der gekühlten Vorlage erstarrt das Tolunitril zu einer aus gelblichweissen, spiessförmigen Nadeln bestehenden Masse, die sich häufig auch schon im Kühlrohr absetzt, aber durch Abstellen des Kühlwassers leicht wieder zum Schmelzen gebracht wird. Die Krystalle werden auf einem Filter gesammelt und auf Thonplatten getrocknet.

Vorgang.

$$CH_3.C_6H_4N{=}N\text{-}OH + CuCN = CH_3.C_6H_4.CN + Cu(OH) + N_2.$$

Prüfung.

Tolunitril bilde gelblichweisse Krystalle vom Schmelzpunkt 28,5° und vom Siedepunkt 217,8°.

Beim Eintragen von Natrium in eine heisse, alkoholische Lösung von Tolunitril entsteht Toluol, Blausäure, Tolubenzylamin $CH_3.C_6H_4.CH_2NH_2$ und sehr viel p-Tolylsäure. Auch durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ($3\,H_2SO_4 : 1\,H_2O$) wird das Nitril zu p-Tolylsäure verseift.

Parachlororthotolunitril, $C_8H_6NCl = 151{,}5$.

$CH_3.C_6H_3Cl.CN.$

Litteratur: Claus u. Stapelberg, Liebig's Ann. 1893, **274**, 287.

Ausgangsmaterialien: p-Chlor-o-toluidin (S. 427), Kupfersulfat, Cyankalium, Natriumnitrit.

Darstellung.

250 g krystallisirter Kupfervitriol werden in 300 ccm heissen Wassers gelöst und zu der heissen Lösung in einem Kolben mit Tropftrichter eine Lösung von 130 g Cyankalium in 200 ccm Wasser zugetropft. Das unter starkem Aufschäumen entweichende Cyangas lässt man durch ein aufwärts gebogenes, zu einer Spitze verengtes Glasrohr entweichen und zündet es, sobald der Apparat damit angefüllt ist, an der Mündung des Rohres an, um durch das giftige Gas nicht belästigt zu werden.

Den ausgefallenen, weissen, käsigen Niederschlag von Kupfercyanür trennt man durch Decantiren von der nur noch schwach bläulich gefärbten Lösung, wäscht ihn mit Wasser und suspendirt ihn in 200 ccm Wasser.

Nun löst man 140 g p-Chlor-o-toluidin in 56 ccm concentrirter Schwefelsäure und 1 l Wasser und kühlt diese Lösung durch Eintragen von Eis auf 5° ab. Zu dem abgekühlten, schwefelsauren p-Chlor-o-toluidin lässt man unter fleissigem Umrühren allmählich eine Lösung von 92 g Natriumnitrit in 300 ccm Wasser einfliessen. Die so erhaltene Diazolösung trägt man unter Umschütteln in die Kupfercyanürlösung ein und lässt über Nacht stehen. Das gebildete p-Chlor-o-tolunitril wird mit Wasserdampf übergetrieben. Man erhält es hierbei als ein schwach gelbes, bald krystallinisch erstarrendes Oel.

Vorgang.

$$CH_3.C_6H_3ClNH_2 + HNO_2 = CH_3.C_6H_3Cl.N{=}N.OH + H_2O.$$
$$CH_3.C_6H_3Cl.N{=}NOH + CuCN = CH_3.C_6H_3Cl.CN + Cu(OH) + N_2.$$

Prüfung.

p-Chlor-o-tolunitril bilde aus Wasser krystallisirt lange, kaum gelblich scheinende Nadeln, welche bei 67° schmelzen. Es besitzt schwachen Geruch und ist in geringer Menge in warmem Wasser löslich.

Benzylcyanid-orthocarbonsäure, $C_9H_7O_2N = 160,7$.

$$C_6H_4<^{CH_2.CN}_{COOH}.$$

Litteratur: W. Wislicenus, Liebig's Ann. 1886, **233**, 102.

Ausgangsmaterialien: Phtalid, Cyankalium (96%).

Darstellung.

Je 20 g Phtalid werden mit 20 g trockenem Cyankalium von 96% fein gemischt und im Oelbad auf 180—185° erhitzt. Bei 175° ungefähr beginnt die anfangs breiige Masse sich dunkel zu färben und nach 3—4 Stunden findet ein rasch fortschreitendes Erstarren der flüssigen Schicht statt. In diesem Augenblick lässt man erkalten. Die Schmelze enthält kein Phtalid mehr und wird von wenig kaltem Wasser mit dunkelrother Farbe gelöst. Diese Lösung versetzt man mit verdünnter Salzsäure bis zur eben beginnenden Trübung. Hierdurch scheidet sich der grösste Theil einer färbenden Verunreinigung dickölig aus. Man filtrirt, schüttelt das Filtrat mit Thierkohle, filtrirt nochmals und säuert das Filtrat an. Es fällt ein schwach gefärbter, krystallinischer Niederschlag in erheblicher Menge (90—95% vom angewandten Phtalid) aus. Derselbe wird abfiltrirt und aus schwach erwärmtem Eisessig umkrystallisirt. Aus der

Mutterlauge kann durch Ausziehen mit Aether noch ein wenig Substanz gewonnen werden.

Vorgang.

$$C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>O + KCN = C_6H_4<^{CH_2.CN}_{COOK}.$$

Erhitzt man die Mischung des Phtalids mit Cyankalium zu lange oder höher wie angegeben, so bläht sich die Masse auf und löst sich nach dem Erkalten nicht mehr vollständig in Wasser.

Prüfung.

Benzylcyanidorthocarbonsäure bildet ein weisses, undeutlich krystallisirtes Pulver, welches bei 116° unter Zersetzung schmilzt und von Ammoniak, Alkalien und Alkalicarbonaten leicht aufgenommen wird. Sehr leicht löst sich die Säure in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, fast gar nicht in Wasser und kaltem Eisessig. Durch Kochen mit Natronlauge geht die Benzylcyanidorthocarbonsäure in Homo-o-Phtalsäure (S. 241) über.

Phenyl-α-oxycrotonsäurenitril, $C_{10}H_9ON = 158,7$.

$$C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH<^{OH}_{CN}.$$

Litteratur: Pinner, Berichte 1884, 17, 2010; Peine, Berichte 1884, 17, 2113.

Ausgangsmaterialien: Zimmtaldehyd; Cyankalium; concentrirte Salzsäure.

Darstellung.

In einen Literkolben bringt man 55 g fein gepulvertes Cyankalium, 100 ccm Zimmtaldehyd und 100 ccm Aether. Dann kühlt man den Kolben durch eine Kältemischung ab und lässt durch einen zur feinen Spitze ausgezogenen Tropftrichter, der mittelst eines nicht luftdicht schliessenden Korks aufgesetzt ist, unter gutem Umschütteln 100 ccm concentrirte Salzsäure allmählich zutropfen.

Der ätherische Auszug des Reactionsproduktes giebt nach dem Verdunsten des Aethers, besonders leicht auf Zusatz von Ligroïn, eine feste krystallinische Masse, welche durch Lösen in Benzol oder Chloroform und Fällen dieser Lösungen mit Ligroïn in reinem Zustande erhalten wird.

Vorgang.

$$C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}CHO + HCN = C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH<^{OH}_{CN}.$$

Prüfung.

Phenyl-α-oxycrotonsäurenitril bilde Krystallkörner, welche bei 75°, nach Pinner bei 81°, schmelzen und in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich, dagegen in Ligroïn unlöslich sind.

Dinitril der Diphenylketipinsäure, $C_{18}H_{12}N_2O_2 = 287{,}4$.

C_6H_5-CH-CN
|
CO
|
CO
|
C_6H_5-CH-CN

Synonymon: (1-4-Diphenylbutan-2-3-dion-1-4-dinitril).

Litteratur: Volhard, Abhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Halle a. S. 1892, **117**, 12; Liebig's Ann. 1894, **282**.

Ausgangsmaterialien: Oxalsäureäther; Benzylcyanür; Natriummetall.

Darstellung.

23 g Natrium werden am Rückflusskühler in 250 g absolutem Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten giebt man 73 g Oxalsäureäthylester zu, wobei die Flüssigkeit sich erwärmt und das Natriumäthylat in Lösung geht. Man lässt dann auf einmal 120 g Benzylcyanür einlaufen. Nachdem alles Benzylcyanür eingetragen ist, wird eine halbe Stunde lang im siedenden Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt; die Flüssigkeit wird dabei dunkler und scheidet ein Natronsalz als gelben Niederschlag ab; beim Erkalten vermehrt sich der Niederschlag derart, dass die Masse zu einem steifen Brei gesteht, während er zugleich krystallinische Beschaffenheit annimmt. Auf Zusatz von Wasser geht das Natronsalz fast ganz in Lösung. Man setzt jetzt eine Mischung von 65 ccm Eisessig und 65 ccm Wasser zu und verdünnt reichlich mit Wasser. Der hochgelbe, voluminöse Niederschlag wird auf dem Nutschenfilter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, bis eine Probe ohne Rückstand verbrennt, und auf dem Filter möglichst abgesaugt. Um unverändertes Benzylcyanür, ein wenig entstandene Cyanphenylbrenztraubensäure u. a. m. zu entfernen, reibt man die gelbe Masse mit Weingeist an, saugt nochmals ab und wäscht mit wenig Weingeist nach.

Die Ausbeute aus 73 g Oxaläther beträgt über 90 g Dinitril (65 % der berechneten Menge).

Vorgang.

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH_2.CN \\ C_6H_5CH_2.CN \end{array} + \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5\text{-}CH\text{-}CN \\ | \\ CO \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5\text{-}CH\text{-}CN \end{array} + 2\,C_2H_5(OH).$$

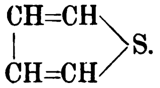
Prüfung.

Diphenylketipinsäuredinitril krystallisire aus Amylalkohol in olivengrünen Schüppchen, die unter dem Microscop deutliche Krystallformen nicht erkennen lassen: wurmartig gekrümmte, sägeförmig gezackte Formen. Aus Nitrobenzol oder einem Gemisch gleicher Volume Eisessig und Nitrobenzol umkrystallisirt bilde es ein gelbbraunes, glänzendes Pulver.

Das reine Dinitril fängt bei 250° an sich dunkler zu färben und wird bei 270° unter Gasentwickelung und Schwärzung flüssig. In Wasser und den leichtflüchtigen Lösungsmitteln ist das Dinitril nur sehr wenig löslich, etwas mehr in Amylalkohol oder Eisessig; sehr leicht wird es in der Wärme von Nitrobenzol oder Anilin aufgenommen. Von wässerigen Flüssigkeiten wird das Dicyanür sehr schwer benetzt; nach dem Befeuchten mit etwas Weingeist löst es sich leicht in Natronlauge, Ammoniak, Barytwasser, kohlensaurem Natron. Diese Lösungen reagiren auch bei einem Ueberschuss von Dicyanür alkalisch; durch alle Säuren, selbst Kohlensäure, wird das Dicyanür zum grössten Theil abgeschieden. Durch Behandlung mit concentrirten Mineralsäuren in der Hitze geht das Dicyanür in Pulvinsäuredilacton (siehe S. 324) über.

O. Thioderivate.

Thiophen, $C_4H_4S = 83{,}9$.



Litteratur: V. Meyer, Berichte 1884, **17**, 2642; 1885, **18**, 217; Volhard u. Erdmann, Berichte 1885, **18**, 454; K. E. Schulze, Berichte 1885, **18**, 497; Erdmann, Anleitung, S. 48.

Ausgangsmaterialien: Phosphortrisulfid (siehe Erdmann, Anleitung, S. 38; Präparatenkunde I, S. 278); Bernsteinsäure.

Requisiten: Eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz; für die Darstellung im grösseren Maassstabe eine Schwarzblechflasche von 4 l Inhalt und eine bleierne Kühlschlange.

Darstellung.

Zur Darstellung von trocknem bernsteinsaurem Natron werden 1210 g Krystallsoda in 2 l Wasser in einer Porcellanschale gelöst und unter Umrühren 500 g Bernsteinsäure eingetragen. Die nach dem Wegkochen der Kohlensäure neutral reagirende Flüssigkeit wird zur Trockne gedampft und die sehr harten Massen von Natriumsuccinat fein gepulvert. Um bei dieser Operation nicht durch den die Athmungsorgane heftig angreifenden Staub belästigt zu werden, befeuchtet man das Salz mit einigen Tropfen Alkohol. Dann wird das Succinat sehr sorgfältig bei 140^0 getrocknet.

Zur Darstellung im Kleinen mischt man von dem nicht mehr zusammenbackenden staubigen Pulver 150 g mit 200 g fein zerriebenem trockenem Phosphortrisulfid und giebt das Gemisch in eine Retorte, welche davon höchstens zur Hälfte gefüllt sein darf. Die Retorte verbindet man mit einem sehr langen Kühler; an diesen schliesst sich eine Vorlage an, welche durch Kältemischung gekühlt ist. Die Vorlage ist verbunden mit 2 Absorptionsflaschen, welche

verdünnte Natronlauge enthalten. Von hier geht ein Abzugsrohr in einen gut wirkenden Schornstein oder in die untere Oeffnung eines Bunsenbrenners. Erhitzt man nun das in der Retorte befindliche Gemenge auf dem Gasofen, so beginnt sehr bald die Reaction unter Aufblähen der Masse, Dunkelfärbung und lebhafter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Weiteres Erhitzen ist jetzt überflüssig. Das gebildete Thiophen destillirt von selbst und den Verlauf der Reaction kann man bei gut schliessenden Apparaten an dem Gasstrom in der vorgelegten Waschflasche leicht erkennen. Die in der Vorlage angesammelte, heftig riechende Flüssigkeit wird zunächst aus dem Wasserbade abdestillirt, dann mit Natronlauge gewaschen, mit grob zerstossenem Aetzkali getrocknet und über Natrium destillirt. Die Ausbeute beträgt 20—25 g.

Zur Darstellung im grösseren Maassstabe benutzt man eine gefalzte Schwarzblechflasche von etwa 4 l Inhalt, in welcher man ein Gemisch von 600 g Natriumsuccinat mit 800 g Phosphortrisulfid auf einmal verarbeiten kann. Die Flasche steht durch ein weites Glasrohr mit einer bleiernen Kühlschlange in Verbindung, welche sich in einem mit Eis und Wasser gefüllten Holzfasse befindet, daran schliesst sich dann die von Kältemischung umgebene Vorlage. Die aus der Vorlage entweichenden Gase treten in zwei mit Natronlauge beschickte grosse Absorptionsflaschen, welche so mit einander verbunden sind, dass die Flüssigkeit ungehindert von der einen in die andere Flasche treten, aber nicht in die Vorlage zurück steigen kann. Man erhitzt nun die Blechflasche auf den kleinen Flammen eines Gasofens, bis eine lebhafte Gasentwickelung beginnt, dann reducirt man, damit die Reaction nicht zu heftig wird, die Flamme auf eine kaum sichtbare Grösse. Die einmal eingeleitete Umsetzung schreitet trotzdem sehr heftig fort, desshalb dürfen alle Rohrverbindungen, namentlich auch die Kühlschlange, kein zu enges Lumen besitzen. Das Destillat wird einmal über gepulvertem Aetzkali, dann nochmals über fein zerschnittenem Natriummetall aus dem Wasserbade rectificirt. Die Ausbeute beträgt etwa 150 g.

Vorgang.

Das Phosphortrisulfid verwandelt das bernsteinsaure Natron in Sulfosuccinyl $\left.\begin{array}{l} CH_2\text{-}CO \\ | \\ CH_2\text{-}CO \end{array}\right\rangle S$, welches sich zu Dioxythiophen $\left.\begin{array}{l} CH{=}C(OH) \\ | \\ CH{=}C(OH) \end{array}\right\rangle S$ umlagert. Letzteres wird durch weitere Mengen von Schwefelphosphor zu Thiophen reducirt.

Damit eine befriedigende Ausbeute an Thiophen erzielt werde, müssen die Kühlvorrichtungen sehr ausgiebige sein, da sonst die massenhaft auftretenden Gase die Thiophendämpfe mit fortreissen.

Prüfung.

Thiophen bilde eine wasserhelle, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit von brennendem Geschmack, welche bei 83—84° siede und bei 15° das spec. Gew. 1,0705 zeige. Der Geruch erinnere an Benzol und gleichzeitig auch an Schwefelverbindungen, sei aber nicht stinkend. Thiophen ist unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether, Benzol, Petroläther und Chloroform. In einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Aether erstarre es krystallinisch.

Löse ein Körnchen Isatin in nicht ganz wasserfreier concentrirter Schwefelsäure[1], gieb einen Tropfen Thiophen in 10 ccm reinen Benzols oder Petroläthers und schüttle je 1 ccm beider Lösungen durch einander. Die Schwefelsäure darf sich nicht dunkelbraun färben, sondern muss eine grünliche, bald in ein prächtiges, dunkeles Blau übergehende Färbung annehmen (Indopheninreaction).

Bei der Bestimmung des Schwefelgehaltes nach Carius ist Vorsicht nothwendig, da schon Bruchtheile eines Grammes Thiophen beim Mischen mit rother rauchender Salpetersäure sehr heftig explodiren.

Durch Einwirkung überschüssigen Broms erhält man Tetrabromthiophen C_4Br_4S vom Schmelzpunkt 114°.

Thiodiglycolsäure, $C_4H_6SO_4 = 149{,}7$.

$$S<\begin{matrix}CH_2\text{-}COOH\\ CH_2\text{-}COOH\end{matrix}$$

Litteratur: Schulze, Zeitschr. f. Chem. **1865**, 73; Schreiber, Journ. prakt. Chem. 1876, [2] **13**, 472; Andreasch, Berichte 1879, **12**, 1390; Lovén, Berichte 1884, **7**, 2818; Schönbrodt, Liebig's Ann. 1889, **253**, 200; Anschütz u. Biernaux, Liebig's Ann. 1893, **273**, 68.

Ausgangsmaterial: Monochloressigsäure.

Requisiten: Ein Apparat zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff; ein Apparat zur Destillation im Vacuum.

Darstellung.

40 g reines Aetznatron werden in 80 ccm Wasser gelöst, die Hälfte dieser Lösung mit Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung behandelt und mit der anderen Hälfte wieder vereinigt. Dann löst man 95 g Monochloressigsäure in 100 ccm kaltem Wasser und neutralisirt mit 53 g trockner Soda. Zu dieser Lösung giebt man die oben bereitete Lösung von Natriumsulfid allmählich hinzu. Die Re-

[1] Zu bereiten durch Mischen von 8 ccm Schwefelsäuremonohydrat mit 2 ccm Wasser.

action vollzieht sich unter starker Wärmeentwickelung, der man durch Einstellen in kaltes Wasser begegnen muss. Wenn alles Natriumsulfid eingetragen ist, lässt man zur Vollendung der Reaction noch etwa 2 Stunden stehen, säuert dann mit einem Gemisch von 50 ccm concentrirter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser an und schüttelt die Lösung einmal mit 30 ccm Aether aus. Die vom Aether getrennte wässerige Lösung der Thiodiglycolsäure dampft man nun in einem Kolben aus starkem Glase unter stark vermindertem Druck zur Trockne ein und zieht den Rückstand 4mal mit je 100 ccm Aether aus. Die beim Abdestilliren des Aethers ölig hinterbleibende Säure erstarrt im Vacuum schnell krystallinisch und kann durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser gereinigt werden.

Die Ausbeute beträgt ca. 45 g.

Vorgang.

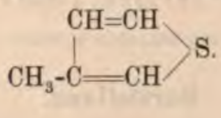
$$2\,CH_2Cl.COONa + 2\,NaSH = S(CH_2COOH)_2 + 2\,NaCl.$$

Durch das erste Ausschütteln des Reactionsproduktes mit wenig Aether werden die die weitere Verarbeitung erschwerenden Verunreinigungen fast vollständig entfernt.

Prüfung.

Thiodiglycolsäure krystallisirt in wohl ausgebildeten rhombischen Tafeln, die bei 129° schmelzen. Die Säure ist leicht löslich in Wasser (1 Theil löst sich in 2,37 Theilen Wasser von 18°) und in Alkohol, unlöslich dagegen in Chloroform. Salpetersäure oxydirt die Thiodiglycolsäure zu Schwefelsäure und Oxalsäure, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Sulfodiessigsäure neben etwas Oxalsäure. Kochen mit Acetylchlorid führt die Säure in ihr bei 102° schmelzendes Anhydrid über.

β-Methylthiophen, $C_5H_6S = 97{,}8$.



Synonymon: Thiotolen.

Litteratur: Volhard u. Erdmann, Berichte 1885, **18**, 455.

Ausgangsmaterialien: Brenzweinsaures Natron (S. 232); Phosphortrisulfid (siehe Präparatenkunde I, S. 278; Erdmann, Anleitung, S. 38).

Requisiten: Eis.

Darstellung.

150 g Phosphortrisulfid und 100 g bei 140° getrocknetes brenzweinsaures Natron[1] werden innig gemischt und in eine Retorte gebracht, welche davon höchstens zur Hälfte gefüllt sein darf. Die Retorte ist mit einem Kühler verbunden, an diesen schliesst sich eine Vorlage, die man zweckmässig mit Eis kühlt, an die Vorlage schliesst sich eine mit Natronlauge beschickte Flasche an und von hier geht ein Abzugsrohr in die untere Oeffnung eines Bunsenbrenners oder nach einem gut wirkenden Schornstein. Man erhitzt die Retorte auf den Flammen eines Gasofens; sobald unter Dunkelfärbung des Retorteninhaltes und unter Gasentwickelung die Reaction beginnt, mässigt man die Hitze, da sonst die Einwirkung eine zu stürmische wird. Die in der Vorlage angesammelte Flüssigkeit wird mehrmals mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, am Rückflusskühler mit fein geschnittenem Natrium gekocht und fractionirt. Die von 110—120° übergehende Fraction liefert bei nochmaliger Rectification reines β-Methylthiophen. Die Ausbeute beträgt ca. 20 g.

Vorgang.

Siehe Thiophen (S. 549).

Prüfung.

β-Methylthiophen bilde ein farbloses, leicht bewegliches, nicht stark riechendes Oel, das bei 113° (corr.) siede. Sein spec. Gew. bei 18° sei 1,0194. In einer Mischung aus fester Kohlensäure und Aether bleibe es flüssig. Dies ist ein wesentlicher Unterschied von Thiophen, dem es sonst in den meisten Eigenschaften und Reactionen gleicht. Ueberschüssiges Brom in der Kälte liefert Tribrom-β-methylthiophen vom Schmelzpunkt 34°.

Phenylendiazosulfid, $C_6H_4N_2S = 135{,}8$.

$$C_6H_4 \lt {N \searrow \atop S \nearrow} N.$$

Litteratur: Jacobson u. Janssen, Liebig's Ann. 1893, **277**, 219.

Ausgangsmaterial: Benzenylamidothiophenol (S. 554).

Darstellung.

30 g Benzenylamidothiophenol werden mit 60 g Kali und 120 ccm Alkohol im eisernen Verschlussrohr 3 Stunden auf 195—210° erhitzt. Nach Beendigung der Reaction stellt der Rohrinhalt einen

[1] Man kann das durch Reduction des Citronensäuredestillats mit Natriumamalgam erhaltene rohe Salz, nach dem Neutralisiren mit etwas Salzsäure, direkt zur Trockne dampfen und zur Darstellung von Methylthiophen verwenden.

harten, schwach gelblich oder grünlich gefärbten Krystallkuchen dar. Man erwärmt das Rohr im Wasserbade, bringt den Inhalt durch Eingiessen von heissem Wasser in kleinen Portionen heraus und übersättigt die Lösung mit einer Mischung von 30 ccm concentrirter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser. Die in reichlicher Menge ausfallende Benzoësäure entfernt man durch Filtration; hierauf leitet man kurze Zeit durch das Filtrat einen kräftigen Wasserdampfstrom, um den Alkohol und möglichst auch den noch vorhandenen Rest von Benzoësäure fortzuschaffen und kühlt dann die Lösung, welche nun im Wesentlichen neben Kaliumsulfat und überschüssiger Schwefelsäure nur schwefelsaures Amidothiophenol enthält, im Kohlensäurestrom (um Oxydation des Amidothiophenols zum Disulfid zu vermeiden), schliesslich durch Einwerfen von Eisstückchen auf etwa $+5^0$ ab. Nun fügt man tropfenweise unter Umschütteln eine Lösung von 10 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser zu und destillirt im Wasserdampfstrome das gebildete Phenylendiazosulfid ab. Zuweilen erstarrt die Substanz schon im Kühlrohr, zuweilen erst bei stärkerer Abkühlung oder bei Berührung mit einem Kryställchen. Nachdem man zum Filtrat ein paar Tropfen Sodalösung zugegeben hat, um etwa noch vorhandene Benzoësäure in Lösung zu halten, filtrirt man das Diazosulfid ab und trocknet es im Exsiccator. Es ist fast rein, aber meist noch schwach gefärbt. Zur völligen Reinigung destillirt man es im Vacuum. Die Ausbeute beträgt nach Jacobson und Janssen 50—60% der Theorie.

Da die Lösungen des Amidothiophenols bei Berührung mit der Haut höchst unangenehme Ausschläge verursachen, so schützt man während der Operationen vom Ausspülen der Röhren an bis zum Zusatz des Natriumnitrits die Hände durch Handschuhe.

Vorgang.

Durch die Einwirkung des Kalis entsteht aus Benzenylamidothiophenol o-Amidothiophenol neben Benzoësäure.

$$1)\quad C_6H_4{<}{}^{N}_{S}{>}C.C_6H_5 + 2\,K(OH) = C_6H_4{<}{}^{NH_2}_{SK} + C_6H_5.COOK.$$

Die Spaltung der Benzenylverbindung kann auch nach A. W. v. Hofmann's Angabe[1] durch Schmelzen mit Kali in einer Schale oder einem Tiegel ausgeführt werden. Man erhält aber dann nicht so günstige Ausbeuten, weil sich ein nicht unerheblicher Theil der Benzenylverbindung bei der Schmelze im offenen Gefäss vermuthlich verflüchtigt, bevor er durch Kali gespalten wird.

Die Reindarstellung des schwer zu behandelnden Amidothiophenols ist nicht nothwendig, sondern man führt dasselbe in schwefelsaurer Lösung durch Natriumnitrit sofort in das Phenylendiazosulfid über.

$$2)\quad C_6H_4{<}{}^{NH_2}_{SH} + NO.OH = C_6H_4{<}{}^{N}_{S}{>}N + 2\,H_2O.$$

[1] Berichte 1879, **12**, 2363; 1887, **20**, 2259.

Prüfung.

Das Phenylendiazosulfid krystallisire beim langsamen Verdunsten der Ligroïnlösung in derben, farblosen, tafelförmigen Krystallen, ebenso wenn man die geschmolzene Substanz langsam erkalten lässt und nach Beginn der Krystallisation den flüssig gebliebenen Theil abgiesst. Es sei leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn löslich und besitze einen eigenthümlichen süsslichen, an Orthonitrophenol erinnernden Geruch. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 35,5—36°. Das Phenylendiazosulfid besitzt sehr schwach basischen Charakter; in verdünnten Säuren ist es nicht löslich; in concentrirter Salzsäure löst es sich und fällt beim Verdünnen wieder aus.

Löse 0,3 g Phenylendiazosulfid in 5 ccm concentrirter Salzsäure und füge hierzu eine Lösung von 0,5 g Platinchlorid in 1 ccm Wasser. Hierbei fällt das Platindoppelchlorid $(C_6H_4N_2S.HCl)_2PtCl_4$ als krystallinischer, aus sechsseitigen Täfelchen bestehender Niederschlag aus.

Löse 1 g Phenylendiazosulfid in 10 ccm heissem Alkohol und gieb hierzu eine Lösung von 2 g Quecksilberchlorid in 30 ccm Alkohol. Nach kurzer Zeit beginnt die Quecksilberverbindung $C_6H_4N_2S.HgCl_2$ in dünnen langen Nadeln auszukrystallisiren.

Benzenylamidothiophenol, $C_{13}H_9NS = 210,6$.

$$C_6H_4 < {}^{N}_{S} > C\text{-}C_6H_5.$$

Litteratur: Hofmann, Berichte 1879, **12**, 2360; 1880, **13**, 1223, 1236; Jacobson, Berichte 1886, **19**, 1068; Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin, D. R.-P. Nr. 55222 vom 27. August 1889 (Friedländer, Theerfarbenfabrikation II, 302).

I. Darstellung.

Ausgangsmaterialien: Benzylanilin (S. 433); Schwefel.

Requisiten: Ein Oelbad; ein Apparat zur Destillation im Vacuum.

90 g Benzylanilin werden in einem Fractionskolben mit 100 g Schwefel innig gemischt und im Oelbad auf 180° erhitzt. Das bei der Reaction in grossen Mengen auftretende Schwefelwasserstoffgas wird in die untere Oeffnung eines Bunsenbrenners geleitet und so unschädlich gemacht. Man steigert die Temperatur des Oelbades allmählich auf 220° und erhält so lange auf dieser Temperatur, als noch Schwefelwasserstoff entweicht. Dann versieht man den Fractionskolben mit einer Vorlage und verbindet den Apparat mit der Saugpumpe. Während der Fractionskolben anhaltend auf 220° erhitzt wird, destillirt nun das Reactionsprodukt unter stark vermindertem

Druck ab. Das übergegangene Produkt krystallisirt man aus Alkohol um.

Statt das geschmolzene Rohprodukt unter vermindertem Druck zu destilliren, kann man ihm auch das Benzenylamidothiophenol durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure entziehen. Die filtrirte salzsaure Lösung gesteht auf Zusatz des 3—4fachen Volumens Wasser zu einem Brei weisser Nädelchen, in denen die fast reine Verbindung vorliegt.

Vorgang.

$$C_6H_5\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5 + 3\,S = C_6H_4{<}^{N}_{S}{>}C\text{-}C_6H_5 + 2\,H_2S.$$

II. Darstellung.

Ausgangsmaterialien: Benzanilid, Schwefel.

In einem Porcellanbecher von ca. 1 l Inhalt werden 200 g Benzanilid und 33 g Schwefel im Oelbade mehrere Stunden lang zum Sieden erhitzt. Die Masse, welche bei diesem Process schwarz wird, erstarrt nach dem Erkalten zu einem Kuchen von schwach krystallinischem Gefüge. Letzterer wird gröblich zerkleinert und dreimal mit je 200 ccm einer Mischung gleicher Volumina Salzsäure und Wasser ausgekocht. Hierbei erhält man eine gelbe Flüssigkeit, welche auf Zusatz von viel Wasser zu einer weissen, aus verfilzten Nadeln bestehenden Krystallmasse erstarrt. Ein kleiner Theil der Substanz bleibt in der verdünnten Salzsäure gelöst und kann daraus durch Sättigen der Flüssigkeit mit Natriumcarbonat gewonnen werden. Die Krystalle werden abfiltrirt und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Wendet man dazu eine nicht ganz ausreichende Menge des Lösungsmittels an, so bleibt eine minimale Menge eines gelben Harzes zurück und die abfiltrirte Flüssigkeit liefert alsdann beim langsamen Erkalten schöne, farblose Nadeln, welche bei 115° schmelzen.

Die Ausbeute aus 200 g Benzanilid beträgt 110 g; eine beträchtliche Menge von Benzanilid wird unverändert zurückgewonnen.

Vorgang.

Die Vereinigung des Schwefels mit dem Benzanilid erfolgt unter Abspaltung von Wasser, welches bei der Reaction auch in reichlicher Menge beobachtet werden kann.

$$C_6H_5\text{-}NH\text{-}CO\text{-}C_6H_5 + S = C_6H_4{<}^{N}_{S}{>}C\text{-}C_6H_5 + H_2O.$$

Die stattfindende Entwickelung von Schwefelwasserstoff gehört einer untergeordneten Reaction an.

Prüfung.

Benzenylamidothiophenol bilde farblose Nadeln und schmelze bei 115°. Sein Geruch erinnert namentlich beim Erwärmen an den der Theerosen und Geranien.

Benzenylamidothiophenol siedet fast unzersetzt gegen 360°, ist löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und besitzt schwach basische Eigenschaften.

Löse 1 g Benzenylamidothiophenol in 5 ccm concentrirter Salzsäure und gieb hierzu eine Lösung von 2,5 g Platinchlorid in 5 ccm concentrirter Salzsäure. Das sich bildende Platinsalz krystallisirt in langen, haarförmigen Krystallen.

Das Goldsalz krystallisirt in feinen Nädelchen.

Dehydrothiotoluidin, $C_{14}H_{12}N_2S = 239{,}6$.

$$CH_3\text{-}C_6H_3{<}{}^{N}_{S}{>}C\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2.$$

Litteratur: Jacobson, Berichte 1889, **22**, 330; Gattermann, Berichte 1889, **22**, 422; Anschütz u. Schultz, Berichte 1889, **22**, 581; Green, Berichte 1889, **22**, 968; Gattermann u. Pfitzinger, Berichte 1889, **22**, 1063; Ziegler, Berichte 1890, **23**, 2476; Pich u. Lange in Amersfoort (Holland), D. R.-P. Nr. 52509 vom 27. Juni 1889 (Friedländer, Theerfarbenfabrikation II, 292); Dahl & Comp. in Barmen, D. R.-P. Nr. 47102 vom 10. Juni 1888 (Friedländer, Theerfarbenfabrikation II, 290); L. Cassella & Comp. in Frankfurt a. M., D. R.-P. Nr. 53938 vom 10. December 1889 (Friedländer, Theerfarbenfabrikation II, 293).

Ausgangsmaterialien: p-Toluidin; Naphtalin; Schwefel.
ad II: Die in Schwefelkohlenstoff löslichen Antheile von der Darstellung des Primulins (S. 559).

Requisiten: Ein Oelbad.

I. Darstellung.

Man beschickt einen Rundkolben mit langem Halse mit 107 g p-Toluidin, 100 g Naphtalin und 60 g Schwefel und erhitzt im Oelbad. Sobald die Temperatur auf 180° gestiegen ist, beginnt eine lebhafte Entwickelung von Schwefelwasserstoff, man verschliesst alsdann den Kolben mit einem durchbohrten Stopfen, durch dessen Oeffnung man mit Hülfe eines Glasrohres und eines Gummischlauches das Schwefelwasserstoffgas in die untere Oeffnung eines Bunsenbrenners leitet und so unschädlich macht. Man steigert nun die Temperatur bis auf ungefähr 210°, so dass das Naphtalin ins Sieden geräth und erhält auf dieser Temperatur, bis die Schwefelwasserstoffentwickelung aufhört. Die Schmelze giesst man noch heiss auf ein Eisenblech aus, pulvert nach dem Erkalten und kocht mit einer Mischung von 450 ccm concentrirter Schwefelsäure und 900 ccm Wasser aus. Das Dehydrothiotoluidin löst sich darin leicht auf, beim Erkalten scheidet sich auf der Oberfläche der Lösung eine feste Schicht

ab, welche aus Naphtalin und einer kleinen Menge von Verunreinigungen besteht. Man hebt diese Schicht sofort nach dem Erstarren ab, verdünnt die gelbe und vollkommen durchsichtige schwefelsaure Lösung mit etwa 2 l Wasser und trägt das ausgefallene unlösliche Salz nach dem Auswaschen in eine heisse Lösung von ca. 400 g Krystallsoda ein. Das ausgeschiedene Dehydrothiotoluidin saugt man ab, trocknet auf dem Wasserbade und krystallisirt aus Amylalkohol um. Die Ausbeute beträgt ca. 150 g.

II. Darstellung.

Die Schwefelkohlenstoffauszüge der bei der Darstellung des Primulins erhaltenen Schmelze werden vereinigt und der Schwefelkohlenstoff im Wasserbade abdestillirt. Das zurückbleibende Dehydrothiotoluidin wird in Salzsäure gelöst, mit Aetznatron gefällt, nach dem Absaugen und Trocknen destillirt und durch Krystallisation aus Amylalkohol gereinigt.

Vorgang.

$$2\,C_7H_9N + 4\,S = C_{14}H_{12}N_2S + 3\,H_2S.$$

Lässt man die Einwirkung des Schwefels auf das p-Toluidin unter Zusatz von Naphtalin vor sich gehen, so bildet das Dehydrothiotoluidin die Hauptmenge (ca. 70%) des Reactionsproduktes. Das zugesetzte Naphtalin bewirkt bei diesem Verfahren nicht nur einen gleichmässigen und sicheren Verlauf der Reaction als Verdünnungsmittel und als Regulator der Temperatur, welche 210° C. nie überschreitet, es wirkt auch als Reinigungsmittel, indem es der gelösten Schmelze alle Verunreinigungen entzieht. Nach mehrmaligem Gebrauch wird das Naphtalin durch Destillation gereinigt.

Erhitzt man dagegen p-Toluidin mit Schwefel ohne Zusatz von Naphtalin, so bildet die Primulinbase das Hauptprodukt der Reaction, das Dehydrothiotoluidin entsteht nur in einer Menge von ca. 30% und kann dem Reactionsprodukt am besten mittelst Schwefelkohlenstoff entzogen werden. Durch Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren gelingt die Trennung des Dehydrothiotoluidins von der Primulinbase nicht.

Prüfung.

Dehydrothiotoluidin krystallisirt aus Amylalkohol in langen, gelblichen, irisirenden Nadeln, die bei 190—191° (uncorrigirt) schmelzen und bei 434° unter einem Druck von 766 mm fast unzersetzt sieden. Es ist sehr leicht löslich in Essigsäure, ziemlich löslich in heissem Amylalkohol, weniger in heissem Aethylalkohol, nur wenig löslich in Benzol und in Aether; alle diese Lösungen zeigen eine grüne oder blaue Fluorescenz. Das Dehydrothiotoluidin liefert beim Erhitzen mit Schwefel Primulinbase. Beim Methyliren entsteht das Thioflavin T, welches beim Sulfuriren das als Natronsalz in den Handel kommende Thioflavin S liefert. Zur Gewinnung dieser gelben

Baumwollfarbstoffe kann direkt die schwefelsaure Dehydrothiotoluidinlösung dienen, die man zur Methylirung mit Methylalkohol im Autoklaven auf 170° erhitzt.

β-Trithiobenzaldehyd, $C_{21}H_{18}S_3 = 365,3$.

$(C_6H_5.CSH)_3$.

Litteratur: Klinger, Berichte 1877, **10**, 1877; Baumann u. Fromm, Berichte 1889, **22**, 2603; 1891, **24**, 1435.

Darstellung.

500 ccm 96%igen Alkohols werden mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Zu der erkalteten Lösung giebt man 48 ccm Benzaldehyd zu und sättigt im verschlossenen Kolben unter äusserer Kühlung mit Eis mit Schwefelwasserstoff. Der entstandene Krystallbrei wird abgesaugt, sein Gewicht beträgt 37 g; durch Zusatz von Wasser zu der Mutterlauge fällt noch 1 g Thioaldehyd aus. Der rohe, aber bereits schneeweiss gefärbte Aldehyd schmilzt bei 216—219°; man kocht ihn mit 500 ccm Benzol aus, bis der Schmelzpunkt auf 225° gestiegen ist.

Etwa $^1/_{10}$ des Produktes geht hierbei in Lösung; diese leicht lösliche Portion enthält γ-Thiobenzaldehyd (Schmelzpunkt 167°). Dieselbe Verbindung findet sich in der kleinen Menge von Substanz (1 g), welche auf Zusatz von Wasser aus der alkoholisch-salzsauren Mutterlauge von der Darstellung des β-Trithiobenzaldehyds ausfällt.

Vorgang.

$$3\,C_6H_5COH + 3\,H_2S = (C_6H_5.CSH)_3 + 3\,H_2O.$$

Prüfung.

β-Trithiobenzaldehyd ist ausserordentlich schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Von heissem Eisessig braucht er zur Lösung 80—85 Theile und krystallisirt daraus in $^1/_2$ cm langen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 226°. Aus Benzol krystallisirt er mit 1 Molekül Krystallbenzol; die Krystalle $(C_7H_6S)_3 + C_6H_6$ verlieren ihr Benzol vollständig erst bei 140°. Bei der Destillation mit Kupferpulver liefert der Thioaldehyd in reichlicher Menge Stilben (Klinger).

Primulin, $C_{28}H_{18}N_4S_3 = 497{,}1$ [1].

Synonyma: Carnolin; Polychromin; Thiochromogen; Aureolin; Sulphin.

Litteratur: Jacobson, Berichte 1889, **22**, 330; Gattermann, Berichte 1889, **22**, 422; Green, Berichte 1889, **22**, 968, Ref. 569; Gattermann u. Jacobson, Berichte 1889, **22**, 1372; Dahl & Comp. in Barmen, D. R.-P. Nr. 47102 vom 10. Juni 1888 (Friedländer, Theerfarbenfabrikation II, 290).

Ausgangsmaterialien: p-Toluidin; Schwefel; rauchende Schwefelsäure von 30% Anhydridgehalt.

Requisiten: Ein Oelbad; ein Rührwerk.

Darstellung.

In einem Kolben mischt man 200 g p-Toluidin mit 120 g Schwefel und erhitzt im Oelbad. Den Kolben verschliesst man mit einem durchbohrten Kork, in dessen Oeffnung man ein Glasrohr befestigt, um den bei der Reaction auftretenden Schwefelwasserstoff in den Abzug oder in die untere Oeffnung eines Bunsenbrenners zu leiten. Man erhitzt etwa 10 Stunden lang auf 190° und dann noch einige Zeit auf 250°, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht. Alsdann giesst man die dunkelbraune Schmelze auf Bleche, pulverisirt nach dem Erkalten und giebt das Pulver durch ein Haarsieb. Dann kocht man das Produkt 3 Stunden lang mit Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler aus. Der im Schwefelkohlenstoff unlösliche Theil wird abfiltrirt und getrocknet, die Schwefelkohlenstofflösung dient zur Darstellung von Dehydrothiotoluidin nach S. 556.

Von dem in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Theile, der ein hellgelbes Pulver darstellt, trägt man 50 g unter starkem Umrühren mit einem durch die Wasserturbine in Umdrehung versetzten Porcellanquirl in 200 g 30%ige rauchende Schwefelsäure ein. Die Schwefelsäure befindet sich in einem Porcellanbecher von etwa ½ l Inhalt, den man in einem eisernen Topf mit Eis abkühlt. Wenn das gelbe Pulver eingetragen ist, entfernt man das Eiswasser, giesst statt dessen in den Eisentopf heisses Wasser und erwärmt auf ca. 80°, bis sich eine Probe, mit Wasser gefällt, abfiltrirt und ausgewaschen, in heissem Wasser auf Zusatz von Soda klar auflöst. Dann giesst man das gesammte Sulfurirungsgemisch in 2 l Eiswasser, saugt das ausgeschiedene Reactionsprodukt ab und wäscht es mit Wasser bis zur neutralen Reaction aus.

Den Niederschlag suspendirt man in einer Porcellanschale in Wasser, erwärmt und giebt so lange Soda zu, bis sich alles gelöst hat. Beim Erkalten sowie auf Zusatz von Kochsalz fällt dann das Natronsalz der Sulfosäure aus.

---

[1] Diese Zahl giebt das wahrscheinliche Molekulargewicht der freien Primulinbase; der Handelsfarbstoff besteht anscheinend zum grössten Theil aus dem Natriumsalz der Monosulfosäure.

Vorgang.

Die Primulinbase hat wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_{28}H_{18}N_4S_3$ und entsteht aus zuerst gebildetem Dehydrothiotoluidin nach der Gleichung:

$$2\,C_{14}H_{12}N_2S + 4\,S = C_{28}H_{18}N_4S_3 + 3\,H_2S.$$

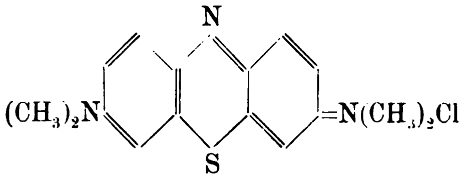
Wie viel Sulfogruppen beim Sulfuriren eintreten, ist nicht genau bekannt, wahrscheinlich nur eine.

Prüfung.

Primulin bilde ein schmutzig gelbes Pulver, welches in Wasser mit mattgelber Farbe löslich ist. Es färbt ungebeizte Baumwolle im kochenden Bade gelb, zwar nicht sehr intensiv, aber mit schöner grünlicher Nuance. Die gefärbten ausgewaschenen Stränge färben sich beim Eintauchen in eine mit Salzsäure angesäuerte Natriumnitritlösung orangegelb. Beim Eintauchen in schwach alkalische Lösungen von Naphtolen oder deren Sulfosäuren entstehen dann sehr intensive, wasch- und ziemlich lichtechte, rothe Farben (Ingrainfarben). Phenol liefert ein Gelb, m-Phenylendiamin ein Braun.

Färbe und diazotire ein Stück nicht zu stark geleimtes Papier, trockne es unter Lichtabschluss und exponire es alsdann unter einer Zeichnung oder einem photographischen Negativ eine halbe Stunde im direkten Sonnenlicht. Beim Durchziehen durch eine Lösung von β-Naphtolnatrium oder m-Phenylendiamin erhält man sofort ein Bild, auf dem aber die belichteten Stellen hell, die nicht belichteten dunkel erscheinen (direktes Diapositivverfahren).

Methylenblau, $2(C_{16}H_{18}N_3SCl) + ZnCl_2 + H_2O = 791{,}4.$



(Formel des Hydrochlorats)

Litteratur: Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M., D. R.-P. Nr. 38573 vom 25. December 1885, Zus.-P. D. R.-P. Nr. 39757 vom 8. Juni 1886; Bernthsen, Berichte 1883, **16**, 1025; 1884, **17**, 611, 2854; Liebig's Ann. 1885, **230**, 137; 1889, **251**, 1; Mühlhäuser, Dingler's Polytechn. Journ. 1886, **262**, 371; Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen, D. R.-P. Nr. 45839 vom 7. Juni 1887; D. R.-P. Nr. 47374 vom 21. August 1888.

Ausgangsmaterialien: Dimethylanilin, Natriumnitrit, Zinkstaub, Natriumthiosulfat, Thonerdesulfat, Kaliumdichromat, neutrales Natriumchromat.

Darstellung.

120 g Dimethylanilin werden in verdünnter Salzsäure (400 ccm Wasser und 725 ccm concentrirte Salzsäure) gelöst, durch Zusatz einer Lösung von 71 g Natriumnitrit in 200 ccm Wasser nitrosirt (S. 429) und mit 250 g Zinkstaub in Dimethylparaphenylendiamin (S. 445) übergeführt.

Das Filtrat, welches keine freie Salzsäure mehr enthalten darf, wird mit Wasser auf ungefähr 5 l verdünnt und dann mit 160 g salzsaurem Dimethylanilin und einer Lösung von 250 g Natriumthiosulfat und 300 g Aluminiumsulfat in 800 ccm Wasser versetzt. Darauf oxydirt man durch Zusatz einer Lösung von 250 g Kaliumdichromat, kocht etwa 2 Stunden lang, versetzt mit ca. 300 ccm concentrirter Schwefelsäure und verjagt die schweflige Säure durch weiteres Kochen. Das nun in der Lösung vorhandene Leukomethylenblau wird dann durch 80 g neutrales chromsaures Natron in den Farbstoff übergeführt und dieser schliesslich mit Kochsalz als dunkelblaues Pulver abgeschieden.

Vorgang.

Aus Dimethylparaphenylendiamin bildet sich durch Einwirkung der unterschwefligsauren Thonerde bei Gegenwart eines Oxydationsmittels die p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure (S. 566), welche beim Zusammenoxydiren mit Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzinklösung durch verschiedene Zwischenprodukte schliesslich in Methylenblau übergeht.

Prüfung.

Methylenblau bilde ein dunkelblaues oder rothbraunes, bronceglänzendes Pulver, welches in Wasser mit blauer Farbe leicht, in Alkohol weniger leicht löslich ist. Concentrirte Salzsäure löst den Farbstoff mit grüner Farbe, aber auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zur wässerigen Lösung findet keine Veränderung statt; Natronlauge bewirkt eine violettere Färbung. In concentrirter Schwefelsäure löst sich Methylenblau gelbgrün auf, beim Verdünnen mit viel Wasser kehrt die blaue Farbe wieder. Reductionsmittel führen den Farbstoff in die Leukobase über, Oxydationsmittel stellen die Farbe wieder her.

Methylenblau hat eine entschiedene Verwandtschaft zur Oxycellulose und dient daher als Reagenz auf diese, da es sich auf reiner Cellulose ohne Tanninbeize kaum fixirt. Bereite eine oxycellulosehaltige Baumwolle durch Einlegen eines Stückes Baumwollenzeug in eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron und darauf folgendes Auswaschen mit verdünnter Salzsäure und Wasser. Die so präparirte Baumwolle fixirt direkt das Methylenblau aus seiner heissen, wässerigen Lösung.

P. Sulfosäuren.

Diazobenzol-p-sulfosäure, $C_6H_4N_2SO_3 = 183{,}7$.

$$C_6H_4\!<\!\begin{smallmatrix}N=N\\SO_3\end{smallmatrix}\!>.$$

Synonymon: Diazotirte Sulfanilsäure.

Litteratur: Schmitt, Liebig's Ann. 1861, **120**, 144; E. Fischer, Liebig's Ann. 1878, **190**, 76.

Ausgangsmaterialien: Sulfanilsäure (S. 565); Natriumnitrit.

Darstellung.

86 g Sulfanilsäure werden mit einer Lösung von 72 g Krystallsoda in 300 ccm Wasser erwärmt und nach dem Erkalten 350 ccm 10%ige Natriumnitritlösung hinzugefügt. Dies Gemisch lässt man unter gutem Umrühren in durch eingeworfenes Eis kalt gehaltene, verdünnte Schwefelsäure (60 ccm concentrirte Säure und 200 ccm Wasser) einlaufen, wobei sich nach kurzer Zeit die Diazoverbindung als weisse Krystallmasse abscheidet. Nach zweistündigem Stehen saugt man ab und reinigt die Säure durch Umkrystallisiren aus Wasser von 60°.

Vorgang.

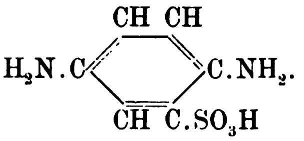
$$H_2N.C_6H_4.SO_3H + HNO_2 = C_6H_4\!<\!\begin{smallmatrix}N=N\\SO_3\end{smallmatrix}\!> + 2\,H_2O.$$

Prüfung.

Diazobenzol-p-sulfosäure bilde ein weisses Krystallpulver, das beim Kochen mit Wasser lebhaft Stickstoff entwickelt. Sie lässt sich aus Wasser von 60—70°, worin sie leicht löslich ist, ohne Zersetzung umkrystallisiren, auch löst sie sich bei vorsichtigem Operiren

ohne Zersetzung in kalten verdünnten Alkalien und wird durch Säuren wieder gefällt. Bei der Behandlung der trockenen Säure ist Vorsicht nöthig, da das Präparat beim Schlagen oder Reiben unter gelinder Verpuffung sich mit Hinterlassung eines voluminösen, kohligen Rückstandes zersetzt. Mit alkalischen Phenollösungen reagirt sie sofort unter Bildung gelber bis gelbrother Oxyazofarbstoffe.

Paraphenylendiaminmonosulfosäure, $C_6H_8N_2SO_3 = 187{,}7$.



Litteratur: E. Erdmann u. H. Erdmann, D. R.-P. Nr. 64908 vom 17. Januar 1892.

I. Darstellung.

Ausgangsmaterialien: Salzsaures p-Phenylendiamin, Eisessig, Kaliumdichromat, schwefligsaures Natron.

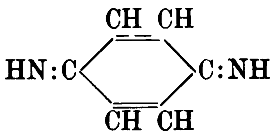
300 g salzsaures p-Phenylendiamin werden in $2^1/_2$ l Wasser gelöst und mit 360 g concentrirter Essigsäure versetzt. In die so hergestellte Lösung lässt man unter Kühlung und gutem Umrühren eine Lösung von 690 g krystallisirtem neutralem schwefligsaurem Natron in 1 l Wasser einlaufen. Hierzu setzt man sofort eine Auflösung von 165 g Kaliumdichromat in 2 l Wasser.

Das durch die Essigsäure gebildete Natriumdisulfit entfärbt die Flüssigkeit und bald darauf scheidet sich Phenylendiaminmonosulfosäure als dicker, krystallinischer Niederschlag ab.

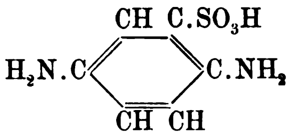
Man lässt so lange stehen, bis die Ausscheidung beendet ist, filtrirt und krystallisirt aus heissem Wasser um.

Vorgang.

Das p-Phenylendiamin wird durch ein Atom nascirenden Sauerstoffes in das Chinondiimid:



übergeführt, welches durch Addition von 1 Molekül schwefliger Säure in p-Phenylendiaminmonosulfosäure:



übergeht.

Wegen der sehr geringen Beständigkeit des Chinondiimids setzt man zweckmässig das schwefligsaure Natron der Lösung von salzsaurem p-Phenylendiamin vor der Oxydation zu. Beim Eintragen der Chromatlösung eilt dann die Oxydation der Einwirkung des Alkalidisulfits voraus und zum Schluss der Operation fällt die schwer lösliche Sulfosäure in Krystallnadeln aus.

II. Darstellung.

Ausgangsmaterialien: Chinondichlordiimid, saures schwefligsaures Natron.

160 g Chinondichlordiimid werden mit wenig Wasser zu einem Brei angerieben und mit 1 l einer 50%igen Lösung von saurem schwefligsauren Natron versetzt. Nach kurzem Stehen beginnt die Reaction, bei welcher sich schweflige Säure entwickelt.

Durch Erwärmen auf dem Wasserbad wird die Reaction zu Ende geführt, worauf die in weissen Krystallnadeln ausgeschiedene Sulfosäure abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt wird.

Vorgang.

Chinondichlordiimid wird durch 2 Moleküle Disulfit unter Bildung von Disulfat und Salzsäure zu dem mit einem dritten Molekül Disulfit reagirenden Chinondiimid reducirt.

1) $ClN:C_6H_4:NCl + 2\,NaHSO_3 + 2\,H_2O = HN:C_6H_4:NH + 2\,NaHSO_4 + 2\,HCl.$

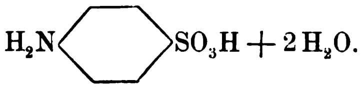
2) $HN:C_6H_4:NH + NaHSO_3 = C_6H_3(NH_2)_2.SO_3Na.$

Prüfung.

p-Phenylendiaminmonosulfosäure krystallisire in weissen Nadeln mit 2 Molekülen Wasser. Ihr leicht lösliches Natronsalz krystallisirt aus concentrirter wässeriger Lösung in compacten Krystallen, welche der Formel $C_6H_3(NH_2)_2SO_3Na + 4\,aq$ entsprechen.

Mit einem Tropfen Eisenchloridlösung giebt die wässerige Lösung der Säure eine rothe Färbung.

Sulfanilsäure, $C_6H_{11}NSO_5 = 208,6.$



Litteratur: Gerhardt, Liebig's Ann. 1846, **60** 310; Buckton u. Hofmann, Liebig's Ann. 1856, **100**, 163; Schmitt, Liebig's Ann. 1861, **120**, 132; Limpricht, Liebig's Ann. 1875, **177**, 80.

Darstellung.

80 ccm Anilin werden in einem Kolben unter Umschütteln mit 55 ccm englischer Schwefelsäure im Luftbade so lange auf 220 bis 230° erhitzt, bis die Masse vollkommen fest wird. Sodann versetzt man das Reactionsprodukt mit Sodalösung (ca. 50 g trockene Soda in 1 l Wasser), bis Lösung und alkalische Reaction eingetreten ist. Spuren von unverändertem Anilin bläst man durch Einleiten von Wasserdampf ab, filtrirt, fällt mit 100 ccm roher Salzsäure und krystallisirt die Sulfanilsäure unter Zusatz von etwas Thierkohle aus viel heissem Wasser um. Ausbeute 100 g.

Vorgang.

$$C_6H_5\text{-}NH_2 + H_2SO_4 = H_2N.C_6H_4.SO_3H + H_2O.$$

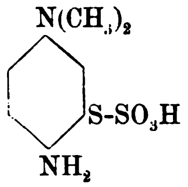
Prüfung.

Sulfanilsäure krystallisirt mit 2 Molekülen Krystallwasser in tafelförmigen, rhombischen Krystallen, welche sehr rasch verwittern. 1 Theil Sulfanilsäure löst sich in 182 Theilen Wasser von 0° und in 166 Theilen Wasser von 10°, in heissem Wasser ist die Säure leicht löslich, unlöslich dagegen in Alkohol und in Aether.

In saurer Flüssigkeit mit Natriumnitrit behandelt, geht sie in die in kaltem Wasser ebenfalls schwer lösliche p-Diazobenzolsulfosäure (S. 562) über.

Löse 0,5 g Sulfanilsäure in 20 ccm heissem Wasser und setze dazu so lange Bromwasser, bis die Farbe desselben bestehen bleibt. Es bildet sich ein weisser Niederschlag von verfilzten Nadeln, der aus unreinem Tribromanilin besteht und wenig oberhalb 100° schmilzt.

Amidodimethylanilinthiosulfonsäure, $C_8H_{12}N_2S_2O_3 = 247,6$.



Litteratur: Bernthsen, Liebig's Ann. 1889, **251**, 50; Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen, D. R.-P. Nr. 45839 vom 7. Juni 1887.

Ausgangsmaterialien: p-Amidodimethylanilinsulfat (S. 445), Kaliumdichromat, Natriumthiosulfat, schwefelsaure Thonerde.

Darstellung.

In eine auf 0° abgekühlte Lösung von 100 g neutralem (dimethylanilinfreiem) p-Amidodimethylanilinsulfat in 1 l Wasser lässt man eine auf 10° abgekühlte Lösung von 55 g Kaliumdichromat in 600 ccm Wasser und 180 ccm Essigsäure von 50% ziemlich schnell in feinem Strahle einfliessen, indem man die Flüssigkeit durch ein Rührwerk in ständiger Bewegung hält. Die Bildung des Oxydationsproduktes tritt momentan ein und bald scheidet sich dasselbe in Gestalt feiner, bronzeglänzender Krystallnädelchen ab. Am Schlusse der Operation ist ein Krystallbrei entstanden, von dem sich eine Probe in viel Wasser mit rein rother Farbe lösen muss. Man setzt dann sofort eine aus 220 g Natriumthiosulfat, 270 g krystallisirtem Thonerdesulfat und 700 ccm Wasser frisch bereitete Lösung von unterschwefligsaurer Thonerde hinzu und rührt anhaltend weiter. Nach kurzer Einwirkung bei einer Temperatur von 10—20° geht der Krystallbrei allmählich in Lösung und aus der klaren oder nahezu klar gewordenen und nur schwach gefärbten Flüssigkeit scheidet sich bald die Thiosulfonsäure in glänzenden, schweren Kryställchen ab, deren Menge sich bei mehrstündigem Stehen und Abkühlen der Mischung auf 0° beträchtlich vermehrt. Man filtrirt dann und reinigt die Säure durch Auflösen in kalter, verdünnter Sodalösung, Filtriren und Ausfällen mit Essigsäure.

Vorgang.

Das Paramidodimethylanilin geht bei der Oxydation in ein rothes Derivat des Chinondiimids über, dessen salzsaures Salz der Formel:

$$HN{=}C{<}{\begin{matrix}CH{=}CH\\CH{=}CH\end{matrix}}{>}C{=}N(CH_3)_2Cl$$

entspricht. Dieses Produkt addirt direkt Thioschwefelsäure, ganz ebenso wie das Chinondiimid selbst schweflige Säure addirt, unter Bildung von p-Phenylendiaminsulfosäure (vgl. S. 563). Da die freie

Thioschwefelsäure sehr unbeständig ist, so verwendet man sie in Form ihres Thonerdesalzes.

Prüfung.

Amidodimethylanilinthiosulfonsäure bilde weisse Krystalle, welche bei raschem Erhitzen bei 201—204°, bei langsamem Erhitzen schon bei 193—195° unter Zersetzung schmelzen.

Die Säure ist schwer löslich in kaltem (ca. 1 : 270), leichter in heissem Wasser (ca. 1:25—30), schwer in Alkohol, aber leicht in verdünnten, kaustischen oder kohlensauren Alkalien sowie in Ammoniak löslich; sie kann aus den letzteren Lösungen durch Essigsäure wieder gefällt werden. Auch in verdünnter Salzsäure ist sie leichter wie in Wasser löslich und vermag mit derselben ein Salz zu bilden. Sie besitzt daher sowohl basische, wie saure Eigenschaften. Ihre wässerige Lösung färbt sich beim Stehen an der Luft bald blau.

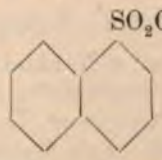
Die wässerige Lösung der Thiosulfonsäure giebt mit Quecksilberchlorid starke Fällung eines Quecksilbersalzes, welches anfänglich weiss ist, aber sich bald fleischfarben, röthlich und grau färbt, wobei die Lösung rothe Farbe annimmt; mit einem Tropfen Eisenchlorid geben selbst sehr verdünnte Lösungen der Säure eine sehr schöne Purpurfärbung.

Mit Kupfersulfat giebt die Lösung des Ammoniaksalzes einen bläulichen Niederschlag, der beim Kochen bald schwarz wird.

Mit Platinchlorid wird die Lösung der freien Säure langsam in der Kälte, schnell in der Wärme purpurroth gefärbt (Oxydationswirkung); beim Kochen verschwindet die Färbung unter Bildung eines schwärzlichen Niederschlages.

Durch Abspaltung von Schwefelsäure geht die Amidodimethylanilinthiosulfonsäure leicht in das Amidodimethylanilinmercaptan über, welches mit Dimethylanilin zusammen oxydirt Methylenblau (S. 560) bildet.

α-Naphtalinsulfochlorid, $C_{10}H_7SO_2Cl = 226,0$.



Litteratur: Maikopar, Zeitschr. f. Chem. **1869**, 711; Kimberley, Liebig's Ann. 1860, **114**, 129; Schertel, Liebig's Ann. 1864, **132**, **91**; F. Krafft u. Roos, Berichte 1892, **25**, 2261; H. Erdmann u. Süvern, Liebig's Ann. 1893, **275**, 233.

Ausgangsmaterialien: α-Naphtalinsulfosaures Natron, Phosphorpentachlorid.

Darstellung.

Ein starkwandiger Rundkolben mit kurzem Halse von reichlich 5 l Inhalt wird mit 2 kg grobgepulvertem Phosphorpentachlorid beschickt und dann unter starkem Umschütteln in kleinen Portionen 2 kg bei 150° getrocknetes naphtalinsulfosaures Natron noch warm eingetragen. Der Kolbeninhalt erwärmt sich stark und wird flüssig, aber in Zeit von 1½ Stunde kann die ganze Menge des Salzes eingetragen werden, ohne dass eine zu bedeutende Temperaturerhöhung eintritt, welche das Abdestilliren des entstandenen Phosphoroxychlorids zur Folge hätte. Nachdem alles Natronsalz eingetragen ist, erwärmt man noch kurze Zeit auf dem Wasserbade unter Umschütteln, bis der Kolbeninhalt vollkommen homogen geworden ist, dann destillirt man unter vermindertem Druck aus einem Chlorcalciumbade bei 110° das Phosphoroxychlorid ab. Bei einem Minderdruck von 500 mm Quecksilbersäule sind in 3—4 Stunden 1100 g Phosphoroxychlorid, d. h. 75% der der Theorie nach gebildeten Menge abdestillirt. Sobald die Destillation aufhört, nimmt man den Kolben aus dem Bade, giesst den dünnflüssigen Inhalt in eine Porcellanschale und lässt unter Umrühren erkalten. Das Chlorid erstarrt zu einer festen, krystallinischen Masse, die fein zerrieben mit Wasser unter guter Kühlung behandelt, abgesaugt, ausgepresst und in Porcellankellen im Wasserbade geschmolzen wird. Hierbei sammelt sich noch vorhandenes Wasser an der Oberfläche an und kann leicht entfernt werden. Beim Erkalten erstarrt das Chlorid zu einer sehr festen Masse, die nach dem Zerreiben im Vacuum zwischen Schwefelsäure getrocknet wird. Das trockene Chlorid löst man in seinem halben Gewicht Benzol und versetzt die filtrirte Lösung mit dem 4fachen Volumen Petroleumäther. Will man das Chlorid in möglichst feiner Vertheilung (die zum Nitriren am besten geeignete Form) erhalten, so stört man die Krystallisation durch starkes Umrühren. Das Chlorid scheidet sich kleinkrystallinisch aus, wird abgesaugt, durch Pressen von anhaftender Mutterlauge befreit und auf Thontellern getrocknet.

Die Ausbeute aus 2 kg α-naphtalinsulfosaurem Natron beträgt 1200 g reines α-Naphtalinsulfochlorid (d. h. 61% der theoretischen Ausbeute).

Vorgang.

$$C_{10}H_7SO_3Na + PCl_5 = C_{10}H_7SO_2Cl + NaCl + POCl_3.$$

Da das Natronsalz der α-Naphtalinsulfosäure sehr beständig ist, so kann das Trocknen des Salzes auf den freien Flammen eines Gasofens unter Umrühren mit einem Thermometer in Nickelschalen vorgenommen werden. Man muss hierbei darauf achten, dass die Temperatur auf ca. 150° bleibt.

Prüfung.

α-Naphtalinsulfochlorid bilde grauweisse Kryställchen vom Schmelzpunkt 67°, welche in kaltem Wasser unlöslich sind, fast

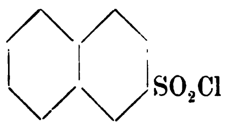
unlöslich in Petroläther, löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Beim Kochen mit Wasser geht das Chlorid nur sehr allmählich unter Wasseraufnahme und Abspaltung von Salzsäure in Lösung:

$$C_{10}H_7.SO_2Cl + H_2O = C_{10}H_7.SO_3H + HCl.$$

Das Chlorid ist demnach das geeignetste Material zur Darstellung der freien α-Naphtalinsulfosäure.

Ueber das Verhalten des Chlorids gegen Salpetersäure vgl. bei 1-8-Nitronaphtalinsulfochlorid (S. 575).

β-Naphtalinsulfochlorid, $C_{10}H_7SO_2Cl$ = 226,0.



Litteratur: Maicopar, Zeitschr. f. Chem. **1869**, 711; Kimberley, Liebig's Ann. 1860, **114**, 129; Schertel, Liebig's Ann. 1864, **132**, 91; F. Krafft u. Roos, Berichte 1892, **25**, 226; H. Erdmann u. Süvern, Liebig's Ann. 1893, **275**, 235.

Ausgangsmaterialien: β-Naphtalinsulfosaures Natron, Phosphorpentachlorid.

Darstellung.

Die Darstellung des β-Naphtalinsulfochlorids erfolgt aus β-naphtalinsulfosaurem Natron und Phosphorpentachlorid in ganz derselben Weise, wie es S. 568 bei der Darstellung des α-Naphtalinsulfochlorids beschrieben ist, nur dass man beim Umkrystallisiren statt des halben Gewichts das gleiche Gewicht Benzol verwendet.

Die Ausbeute beträgt aus 2 kg Natronsalz 1440 g reines Chlorid (d. h. 75% der Theorie).

Vorgang.

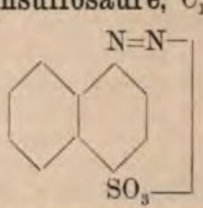
Siehe α-Naphtalinsulfochlorid (S. 568).

Prüfung.

β-Naphtalinsulfosäurechlorid bilde feine glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 76°. Dieselben sind unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Petroläther, löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, indessen in allen diesen Lösungsmitteln schwerer als die isomere α-Verbindung. Beim längeren Kochen mit Wasser verhält es sich wie das α-Chlorid. Koche 5 g β-Naphtalinsulfochlorid mit 50 ccm Wasser etwa 1 Stunde lang am Rückflusskühler, bis voll-

ständige Lösung erfolgt ist. Die Lösung wird filtrirt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Es hinterbleibt reine, aschenfreie β-Naphtalinsulfosäure in zerfliesslichen Krystallen.

1-4-Diazonaphtalinsulfosäure, $C_{10}H_6N_2SO_3 = 233{,}6$.



Litteratur: Cleve, Öfversigt 1876, Heft 7, 40; Erdmann, Liebig's Ann. 1888, **247**, 329.

Ausgangsmaterialien: Naphthionsalz, Natriumnitrit.

Requisiten: Eis, zwei Büretten.

Darstellung.

180 g Naphthionsalz werden zu 800 ccm in warmem Wasser gelöst und die Lösung wieder abgekühlt. In einer grossen Schale mischt man nun 1—2 l Wasser mit 650 ccm verdünnter Salzsäure von 13% Gehalt oder mit 110—120 g englischer Schwefelsäure und kühlt durch reichlich eingeworfene kleine Stücke gewaschenen Eises. In diese Schale münden nun zwei Büretten, von denen die eine mit 5%iger Natriumnitritlösung, die andere mit sehr feiner Ausflussöffnung versehene mit der Naphthionsalzlösung angefüllt ist. Man lässt zunächst einige Cubikcentimeter Nitrit einlaufen, dann in continuirlichem, aber sehr dünnem Strahle das Naphthionsalz, indem man durch hurtiges Rühren mit dem Glasstab ein Zusammenballen der sich in der sauren Flüssigkeit anfänglich ausscheidenden Naphthionsäure verhindert und gleichzeitig so viel Nitrit nachlaufen lässt, dass die Flüssigkeit stets schwach nach salpetriger Säure riecht und ein herausgenommener Tropfen Jodkaliumstärkepapier stark bläut. Im Ganzen werden ca. 760 ccm Nitrit verbraucht. Zum Schluss muss auch nach viertel- bis halbstündigem Stehen die Reaction mit Jodkaliumstärkepapier eintreten, widrigenfalls es noch an Nitrit fehlt. Die rein gelb gefärbte Diazoverbindung wird nach dem Absitzen auf einem Colirtuch gesammelt, mit Wasser gewaschen, abgepresst und auf Thontellern im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Oder, wenn man die Verbindung nicht im trockenen Zustande braucht, ist es bequemer, sie in hohen Cylindern durch Decantiren auszuwaschen, auf 1,8 l aufzufüllen und so als 10%ige Paste zum Gebrauch aufzubewahren.

Vorgang.

$$H_2N.C_{10}H_6.SO_3H + HNO_2 = C_{10}H_6<{}^{N=N}_{SO_3}> + 2H_2O.$$

Zur Erzielung einer glatten Diazotirung ist es nothwendig, dass die Flüssigkeit kühl und stark sauer ist, dass die salpetrige Säure während des ganzen Verlaufes der Reaction im kleinen Ueberschuss vorhanden ist und dass die Amidosäure sich in feiner Vertheilung befindet und nicht zusammenballt, wodurch sich ein Theil derselben der Einwirkung der salpetrigen Säure entziehen könnte.

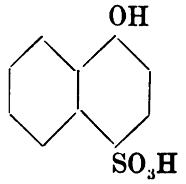
Prüfung.

1-Diazonaphtalin-4-sulfosäure bilde ein schön gelbes, amorphes oder undeutlich mikrokrystallinisches Pulver, welches gegen Reibung oder Stoss sehr beständig ist und beim Erhitzen unter Hinterlassung einer sehr voluminösen Kohle verpufft. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen zersetzt sie sich bei nicht zu langsamem Erhitzen ohne vorherige Aenderung bei 140°, die Zersetzung findet durch die ganze Masse statt und schwarze, sehr voluminöse Kohle wird zum Theil aus dem Röhrchen herausgeschleudert.

Löse ein Körnchen α-Naphtol in 10 ccm Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge und gieb einen Tropfen der Diazonaphthionsäurepaste hinzu: es entsteht eine prächtige, dunkel bordeauxrothe Färbung.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht die 1-Diazonaphtalin-4-sulfosäure in 1-Naphtol-4-sulfosäure (siehe unten) über. Durch salzsaure Zinnchlorürlösung in der Kälte entsteht Naphtylhydrazinsulfosäure.

1-4-Naphtolsulfosäure, $C_{10}H_8SO_4 = 223,5$.



Synonyma: Paranaphtolsulfosäure, α-Naphtol-α-sulfosäure, α-Naphtolsulfosäure Nevile-Winther.

Litteratur: Nevile u. Winther, Berichte 1880, **13**, 1949; Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, 2. Aufl., S. 629; Erdmann, Liebig's Ann. 1888, **247**, 341; Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin, D. R.-P. Nr. 46 307 vom 16. August 1888; Conrad u. Fischer, Liebig's Ann. 1893, **273**, 106.

Die durch Umkochen der Diazonaphthionsäure gewonnene Naphtolsulfosäure ist immer durch Spuren von Azorubin S roth gefärbt. In ausgezeichneter Reinheit und ganz farblos erhält man das Natronsalz nach dem D. R.-P. Nr. 46307.

I. Darstellung der freien Säure aus Diazonaphthionsäure.

Ausgangsmaterialien: Diazonaphthionsäure (S. 570), Bleicarbonat.

Requisiten: Ein Apparat zur Schwefelwasserstoffentwickelung.

In ein siedendes Gemisch von 55 ccm concentrirter Schwefelsäure und 400 ccm Wasser trägt man so lange 1-4-Diazonaphtalinsulfosäure als Paste ein, als dieselbe noch leicht unter Aufbrausen gelöst wird. Die entstandene blauviolette Lösung wird filtrirt und nochmals in einer geräumigen Porcellanschale zum Sieden erhitzt. Man verreibt dann in einer Reibschale 400 g Bleiweiss mit 400 ccm Wasser und fügt die Bleicarbonatpaste allmählich zu der siedenden Lösung bis zur Neutralisation. Nun wird von dem sich schnell absetzenden Bleisulfat abfiltrirt und die Lösung durch Kochen mit Thierkohle entfärbt. In die erhaltene heisse Lösung von naphtolsulfosaurem Blei leitet man nun Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, filtrirt vom Schwefelblei ab und dampft das Filtrat auf ein kleines Volumen ein. Dabei scheidet sich etwas Naphthionsäure aus, man filtrirt diese ab und stellt das Filtrat über Schwefelsäure zur Krystallisation.

Vorgang.

$$C_{10}H_6 < {N{=}N \atop SO_3} > + H_2O = C_{10}H_6 < {OH \atop SO_3H} + N_2.$$

II. Darstellung des 1-4-naphtolsulfosauren Natriums.

Ausgangsmaterialien: Krystallisirtes Naphthionsalz, Aetznatron.

Requisiten: Ein Röhrenautoklav (S. 18).

50 g gepulvertes Aetznatron werden in einem Tiegel aus Eisen, Nickel oder Silber mit 50 ccm Wasser zusammen geschmolzen und in einen mit 100 g gepulvertem Naphthionsalz beschickten Röhrenautoclaven von 250 ccm Inhalt eingegossen. Man rührt das Gemisch mit einem starken Eisendraht gut durch, verschliesst dann den Autoklaven und erhitzt 8 Stunden lang auf 250°. Beim Oeffnen findet man eine stark nach Ammoniak riechende Krystallmasse, die in 700 ccm heissen Wassers gelöst wird. Man verjagt das Ammoniak durch Kochen, versetzt mit etwa 150 ccm concentrirter Salzsäure bis zur stark sauren Reaction, lässt krystallisiren und saugt das stark saure Natriumsalz $C_{10}H_6(OH)SO_3Na$ ab.

Weitere Mengen des Salzes können aus der Mutterlauge dadurch gefällt werden, dass man sie vollends mit gepulvertem Chlornatrium sättigt.

Vorgang.

$$C_{10}H_6(NH_2)SO_3Na + H_2O = C_{10}H_6(OH)SO_3Na + NH_3.$$

Das Hydroxyl der Naphtolsulfosäuren hat stark saure Eigenschaften.

Prüfung.

1-4-Naphtolsulfosäure krystallisire aus Wasser in durchsichtigen, in Wasser sehr leicht löslichen Tafeln. Beim Erhitzen färbt sich die Säure von 120° an etwas dunkler und beginnt zu sintern, schmilzt jedoch beim schnellen Erhitzen erst bei etwa 170° unter Gasentwickelung.

Verdünnte Salpetersäure führt sie in Dinitronaphtol über.

Löse 0,5 g 1-4-Naphtolsulfosäure und 2 g krystallisirtes Natriumacetat in 10 ccm Wasser und gieb hierzu 5 ccm Diazonaphthionsäure en pâte (S. 570). Es entsteht ein schönes blaustichiges Roth (Azorubin S); dasselbe wird durch Säuren oder Alkalien nicht verändert.

Ausserdem zeigt die wässerige Lösung der 1-4-Naphtolsulfosäure folgende Reactionen:

Eisenchlorid giebt eine unbeständige blaue Färbung, welche beim Erwärmen in Roth übergeht. Dies Roth verblasst beim Erkalten, lässt sich aber durch Erwärmen wieder hervorrufen. Beim Kochen geht es in Gelbbraun über, wobei Chinongeruch auftritt.

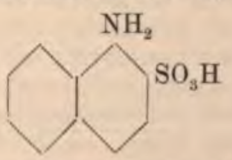
Kaliumdichromat führt die Säure sehr leicht in Naphtochinon über. Die Lösung färbt sich braunroth, trübt sich beim Erhitzen und zeigt, namentlich nach Zusatz von etwas Schwefelsäure, den charakteristischen Geruch des Naphtochinons. Dabei scheidet sich das Chinon in gelben flimmernden Kryställchen ab.

Goldchlorid giebt erst bei gelindem Erwärmen eine violettrothe Färbung, welche beim Aufkochen unter Metallabscheidung verschwindet.

Chlorkalk ruft allmählich eine grünliche Färbung hervor, die durch einige Tropfen Schwefelsäure in helles Gelbroth übergeht.

Natriumnitrit giebt ein Grüngelb, welches durch Alkalien kaum verändert, durch Säuren in ein intensives Gelbroth verwandelt wird.

1-Naphtylamin-2-sulfosäure, $C_{10}H_9NSO_3 = 222,6$.



Synonyma: α-Naphtylaminsulfosäure von Landshoff u. Meyer, Orthonaphtylaminsulfosäure.

Litteratur: Landshoff u. Meyer, Chemische Fabrik Grünau, D. R.-P Nr. 56563 vom 18. Januar 1890; Berichte 1891, **24**, 682; Friedländer

Theerfarbenfabrikation II, 269; Cleve, Berichte 1891, **24**, 3472; H. Erdmann, Liebig's Ann. 1893, **275**, 229.

Ausgangsmaterialien: Rohe Naphtylaminsulfosäure von Landshoff u. Meyer (Grünau), gebrannter Marmor, Kaliumdicarbonat, Blutkohle.

Darstellung.

40 g gebrannter Marmor werden mit ½ l Wasser erhitzt, 250 g rohe Säure von Landshoff u. Meyer (Grünau) eingetragen und unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, bis das in grossen Mengen entweichende Ammoniak vertrieben ist. Dann wird noch warm abgesaugt und das schwerlösliche Kalksalz mit zweimal 50 ccm kaltem Wasser nachgewaschen, sodann mit 300 ccm siedendem Alkohol extrahirt und mit zweimal 50 ccm Alkohol kalt nachgewaschen. Das so gereinigte Salz suspendirt man in einem Liter siedendem Wasser und kocht mit 70 g Kaliumdicarbonat und etwas Blutkohle, verdünnt noch mit 1½ l Wasser und filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich das Kaliumsalz sofort in fast absolut reiner Form in weissen Rhomben und doppelkeulenförmigen Nadelbüscheln ab. Die Ausbeute beträgt etwa 150 g trockenes Salz; beim Eindampfen der Mutterlauge auf ¼ l werden noch 18 g ziemlich reines Kaliumsalz erhalten.

Um die freie Säure zu gewinnen, löst man das Kaliumsalz in siedendem Wasser und fällt heiss mit Salzsäure.

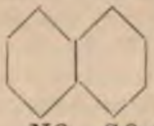
Vorgang.

Die rohe Säure besteht nur etwa zu 60—70% aus 1-Naphtylamin-2-sulfosäure; der Rest ist Ammoniumsalz, α-Naphtylaminsalz, Naphthionsäure, Naphtylamindisulfosäure, Kochsalz und etwas Farbstoff. Die Reinigungsmethode beruht namentlich auf den characteristischen Eigenschaften des 1-naphtylamin-2-sulfosauren Calciums.

Prüfung.

1-Naphtylamin-2-sulfosäure krystallisire in mehrere Centimeter langen, durchsichtigen Spiessen, welche leicht eine röthliche Farbe annehmen. Die Säure krystallisirt wasserfrei; die grossen Krystalle schliessen aber leicht etwas Wasser mechanisch ein, das beim Erhitzen entweicht (Decrepitationswasser). Die wässerige Lösung der 1-Naphtylamin-2-sulfosäure, welche eine stark saure Reaction zeigt, giebt mit Eisenchlorid einen moosgrünen Niederschlag. Goldchlorid zu der Lösung der Säure zugefügt wird selbst in grosser Verdünnung sofort reducirt, wobei sich vorübergehend die bekannte schön blau durchscheinende Goldlösung bildet. Giebt man dagegen die Lösung der Säure tropfenweise in verdünnte Goldchloridlösung, so tritt eine vergängliche purpurrothe Färbung auf.

1-Nitronaphtalin-8-sulfochlorid, $C_{10}H_6O_4SNCl = 270{,}9$.



NO_2 SO_2Cl

Synonymon: Perinitronaphtalinsulfochlorid.

Litteratur: Schoellkopf, Aniline Company D. R.-P. Nr. 40571 vom 23. December 1885; Erdmann, Liebig's Ann. 1888, **237**, 306; Erdmann u. Süvern, Liebig's Ann. 1893, **275**, 235.

Das Chlorid der 1-8-Nitronaphtalinsulfosäure ist weder aus der freien Säure noch aus deren Salzen durch Einwirkung von Chloriden des Phosphors zu erhalten, da sofort weitere Zersetzung eintritt[1]. Die nach Schoellkopf erhältliche Mischung von 1-8-Nitronaphtalinsulfosäure und 1-5-Nitronaphtalinsulfosäure lässt sich daher nicht auf Sulfochloride verarbeiten und überhaupt nur sehr schwer in ihre Bestandtheile zerlegen. Zur Gewinnung des 1-8-Nitronaphtalinsulfochlorids ist man daher ausschliesslich auf die Nitrirung des α-Naphtalinsulfochlorids angewiesen.

Ausgangsmaterial: α-Naphtalinsulfosäurechlorid (S. 567).

Requisiten: Kältemischung; ein Rührwerk (S. 11).

Während die Nitrirung des β-Naphtalinsulfosäurechlorids sehr glatt verläuft, macht allerdings die Nitrirung des α-Chlorids etwas mehr Schwierigkeiten. Das Nitroprodukt fällt mit Wasser leicht schmierig aus und lässt sich dann nur unbequem weiter verarbeiten. Wenn man stets unter guter Kühlung arbeitet, erzielt man aber einen glatten Verlauf.

Darstellung.

In einen gut glasirten Topf aus Steingut von 2 l Inhalt, der von Kältemischung umgeben ist und in den als Rührwerk ein durch eine Wasserturbine getriebener Porcellanquirl eintaucht, werden 600 ccm rothe, rauchende Salpetersäure vom spec. Gew. 1,475 gegeben und bis auf -5^0 abgekühlt. Unter fortwährendem Umrühren mittelst eines durch die Raabe'sche Wasserturbine in rasche Umdrehung versetzten, etwas excentrisch in die Säure eintauchenden Porcellanquirls werden 200 g ganz fein zerriebenes α-Naphtalinsulfosäurechlorid in kleinen Portionen im Zeitraume von 30—40 Minuten eingetragen. Das Chlorid geht unter Dunkelbraunfärbung der Säure in Lösung und kann so schnell eingetragen werden, dass die Temperatur bis auf $+3^0$ steigt. In einer halben Stunde ist alles Chlorid eingetragen, man erhält die Flüssigkeit noch einige Zeit unter Umrühren auf niedriger Temperatur, bis nach ungefähr 1 Stunde sich das Nitrirungsprodukt krystallinisch abzuscheiden beginnt. Dann giebt man die Flüssigkeit unter starkem Umrühren in ganz dünnem Strahle auf fein gestossenes Eis, wobei der Nitrokörper in hellgelben Flocken ausfällt, die sich bequem auf dem Colirtuch mit kaltem Wasser aus-

[1] Cleve, Öfversigt 1889, Heft 9, 539.

waschen lassen. Nach dem Auswaschen verreibt man das Nitroprodukt in einer grossen Reibschale mit Sodalösung und trocknet nach dem Absaugen und Auswaschen das gelbe, pulverige Produkt im Vacuum über Schwefelsäure. Das Gewicht des erhaltenen Rohproduktes ist etwas höher als das für reines Mononitronaphtalinsulfochlorid sich berechnende; es scheint immer etwas Dinitroprodukt zu enthalten, riecht schwach moschusartig und giebt beim Stehen allmählich etwas salpetrige Säure ab, wesshalb man es zweckmässig über Natronkalk aufbewahrt.

Scheidung der isomeren Nitroprodukte. Zur weiteren Reinigung wird das rohe Nitroprodukt mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Man bedient sich dazu am besten des auf S. 20 beschriebenen Extractionsapparates. Auf 400 g Nitroprodukt kommen 700 ccm Schwefelkohlenstoff in Anwendung. Man extrahirt so lange, bis der Schwefelkohlenstoff farblos abläuft. Dann trocknet man das Nitroprodukt an der Luft und extrahirt nochmals kurze Zeit.

Das Gewicht des Rückstandes beträgt 35—40% des Ausgangsmaterials und enthält zum grössten Theile 1-Nitronaphtalin-8-sulfosäurechlorid. Dasselbe lässt sich daraus rein erhalten durch 2malige Umkrystallisation aus dem 9fachen Gewicht Chloroform.

Vorgang.

$$C_{10}H_7.SO_2Cl + HNO_3 = C_{10}H_6<^{NO_2}_{SO_2Cl} + H_2O.$$

Das Chlorid der Periverbindung wird von dem gleichzeitig gebildeten Ananitronaphtalinsulfochlorid durch seine Schwerlöslichkeit getrennt.

Prüfung.

1-Nitronaphtalin-8-sulfosäurechlorid bilde aus Chloroform umkrystallisirt feine, gerade farblose Prismen, die sich ohne vorherige Veränderung bei 161° unter Gasentwickelung zersetzen. Es ist schwer löslich in Aether, Petroläther und Schwefelkohlenstoff; in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln löst es sich beim Erwärmen leicht auf.

Uebergiesse 1 g fein zerriebenes Chlorid der Nitrosulfosäure mit 10 ccm alkoholischem Ammoniak. Es tritt starke Erwärmung ein; das Chlorid geht in Lösung und das 1-Nitronaphtalin-8-sulfosäureamid $C_{10}H_6<^{NO_2}_{SO_2NH_2}$ scheidet sich in kurzen Prismen ab. Man sauge das Amid ab und krystallisire es aus Alkohol um: es bildet dann weisse, seideglänzende Prismen vom Schmelzpunkt 185°.

Erwärme 5 g fein zerriebenes 1-8-Chlorid mit 35 ccm Methylalkohol, der über gebranntem Marmor entwässert war, und gieb zu dem Gemisch unter Umschütteln allmählich eine Lösung von 0,5 g metallischem Natrium in 15 ccm Methylalkohol. Bei jedem Eintragen findet heftige Reaction statt, die Flüssigkeit geräth ins Sieden, das Chlorid verschwindet und Chlornatrium scheidet sich in fein ver-

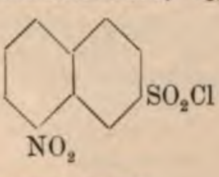
theiltem Zustande aus. Nach ungefähr 5 Minuten ist alles Alkoholat eingetragen; man erwärmt noch ganz kurz zum Sieden, lässt erkalten und giebt die dickflüssige Masse unter Umrühren in kaltes Wasser, wobei sich der Methylester vollkommen weiss und rein abscheidet. Nach dem Absaugen und Trocknen wird er aus Chloroform und Petroläther umkrystallisirt und in durchsichtigen, schiefen Prismen, die zu Büscheln vereinigt sind, erhalten. Der Ester schmilzt bei 124°.

Zur Darstellung der freien Perinitronaphtalinsulfosäure dient dieser Ester, da das Chlorid beim Verseifen mit Wasser unter Druck immer theilweise Zersetzung erleidet.

Erhitze 5 g Ester mit 15 ccm Wasser im Einschliessrohr auf 130°. Aus der so erhaltenen dunkelgelben Lösung scheiden sich in der Kälte nach längerem Stehen im Exsiccator Büschel strohgelber, glänzender Nadeln aus, welche 3 Moleküle Krystallwasser enthalten und bei 98° in ihrem Krystallwasser schmelzen.

Der Aethylester krystallisirt in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 118° und wird in gleicher Weise wie der Methylester dargestellt.

1-Nitronaphtalin-7-sulfochlorid, $C_{10}H_6NO_4SCl = 270,9$.



Synonymon: ϑ-Nitronaphtalinsulfochlorid.

Litteratur: Cleve, Öfversigt, 1878, Heft 2, 31; Berichte 1886, **19**, 2179; 1888, **21**, 3260; Erdmann u. Süvern, Liebig's Ann. 1893, **275**, 236.

Ausgangsmaterialien: β-Naphtalinsulfochlorid (siehe S. 569), Schwefelkohlenstoff.

Requisiten: Eis; ein Extractionsapparat.

β-Naphtalinsulfochlorid lässt sich noch leichter nitriren als das α-Chlorid und liefert, wie jenes, zwei isomere Nitroprodukte.

Darstellung.

In 600 ccm rauchende, in Kältemischung gut abgekühlte Salpetersäure vom spec. Gew. 1,475 werden unter gutem Umrühren 120 g fein gepulvertes β-Chlorid innerhalb 10 Minuten eingetragen. Das Chlorid geht unter Dunkelfärbung der Säure in Lösung und bald erstarrt die ganze Masse zu einem Brei weisser Krystalle, die unter Umrühren auf gestossenes Eis gegeben, auf dem Colirtuch

mit fliessendem Wasser gewaschen, ausgepresst und im Vacuum getrocknet werden. Das Gewicht des rohen Nitroproduktes beträgt 135 g.

400 g des Rohproduktes werden nun im Extractionsapparat mit 700 ccm Schwefelkohlenstoff extrahirt. Diese Extraction erfordert längere Zeit als die der α-Verbindung. Selbst wenn der Schwefelkohlenstoff farblos abläuft, muss man die Extraction so lange fortsetzen, bis die Hälfte des Ausgangsmaterials in Lösung gegangen ist. Hierbei unterbricht man die Extraction von Zeit zu Zeit, um das ungelöste Nitrochlorid nochmals zu zerreiben und dann wieder in den Apparat einzufüllen. Nach beendeter Reaction besteht der Rückstand aus fast reinem 1-Nitronaphtalin-7-sulfosäurechlorid, welches aus Eisessig umkrystallisirt wird.

Vorgang.

$$C_{10}H_7SO_2Cl + HNO_3 = C_{10}H_6{<}{NO_2 \atop SO_2Cl} + H_2O.$$

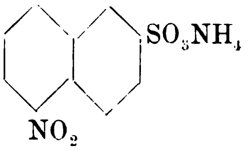
Prüfung.

1-Nitronaphtalin-7-sulfochlorid bilde aus Eisessig umkrystallisirt starke, wohl ausgebildete Prismen vom Schmelzpunkt 167°.

Durch Erhitzen des Chlorids mit der 3fachen Menge Wasser im Einschmelzrohr auf 130° erhält man die 1-7-Nitronaphtalinsulfosäure (ϑ-Säure von Cleve). Dieselbe krystallisirt beim Eindampfen der gelben Lösung in langen, leicht löslichen, gelben Nadeln, die ganz unlöslich in concentrirter Salzsäure sind.

1-Nitronaphtalin-6-sulfosaures Ammonium,

$C_{10}H_{10}N_2SO_5 = 269,5.$



Synonymon: β-Nitronaphtalinsulfosaures Ammonium.

Litteratur: Cleve, Öfversigt 1876, Heft 7, 47; Palmaer, Öfversigt 1887, 733; Erdmann u. Süvern, Liebig's Ann. 1890, 275, 250.

Ausgangsmaterialien: Lösliches Nebenprodukt bei der Darstellung des 1-Nitronaphtalin-7-sulfochlorids (S. 577); concentrirtes Ammoniak.

Requisiten: Einschmelzröhren.

Das lösliche Nebenprodukt von der Darstellung des 1-Nitronaphtalin-7-sulfochlorids besteht aus 1-Nitronaphtalin-6-sulfochlorid, welches sich aber, da es im unreinen Zustande nur sehr mangelhaft krystallisirt, durch blosses Umkrystallisiren nur unter sehr grossen Verlusten im reinen Zustande gewinnen lässt. Man führt es daher zweckmässig in das durch Schwerlöslichkeit und ausserordentliches Krystallisationsvermögen ausgezeichnete 1-nitronaphtalin-6-sulfosaure Ammonium über; aus diesem Ammoniaksalz lässt sich dann durch Phosphorpentachlorid leicht reines 1-Nitronaphtalin-6-sulfochlorid gewinnen.

Darstellung.

Der Schwefelkohlenstoffauszug des nitrirten β-Naphtalinsulfochlorids wird durch Abdestilliren des Lösungsmittels auf ein kleines Volumen gebracht. Die in reichlicher Menge auskrystallisirten, meist unansehnlichen, hellgelben Massen werden abgepresst, nach dem Trocknen zu je 25 g in grosse Einschmelzröhren vertheilt und mit je 75 ccm Wasser im Bombenofen kurze Zeit auf 130° erhitzt. Die klaren, gelben Lösungen dampft man in flachen Schalen unter Umrühren auf dem Wasserbade zur Trockne, wobei viel Salzsäure entweicht. Von dem hellgelben, krystallinischen Rückstand, roher 1-Nitronaphtalin-6-sulfosäure, werden je 100 g in 75 ccm Wasser heiss gelöst und mit 35 ccm 25%igem Ammoniak neutralisirt. Beim Erkalten tritt eine sehr reichliche Krystallisation gelber, rhombischer Tafeln ein, welche aus dem doppelten Gewicht Wasser umkrystallisirt werden.

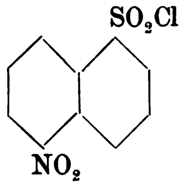
Vorgang.

Die Sulfochloride der Naphtalinreihe zeigen eine sehr bemerkenswerthe Beständigkeit gegen Wasser; um sie aufzuschliessen, bedarf es des Erhitzens mit Wasser unter Druck. Beim Kochen mit Alkalien oder alkalischen Erden lassen sie sich zwar direkt verseifen, aber aus den so erhaltenen Lösungen der sulfosauren Salze lassen sich die freien Sulfosäuren nicht ohne Weiteres gewinnen, da diese Säuren zu den stärksten gehören, die wir kennen und ihre Salze durch Salzsäure gar nicht und durch Schwefelsäure nur zum geringen Theil zersetzt werden. Vielleicht wird sich das Erhitzen im Druckgefäss aber dadurch vermeiden lassen, dass man das Sulfochlorid am Rückflusskühler mit verdünntem Alkohol kocht, welcher wegen seiner Lösungsfähigkeit viel leichter einwirkt als reines Wasser.

Prüfung.

1-Nitronaphtalin-6-sulfosaures Ammonium krystallisire in grossen, citronengelben, glänzenden, rhombischen Blättern, die sich in der Kälte in 13 Theilen Wasser lösen, sich beim Erhitzen auf 180° nicht verändern und in Methyl- und Aethylalkohol, sowie in Aceton fast unlöslich sind.

1-Nitronaphtalin-5-sulfochlorid, $C_{10}H_6O_4NSCl = 270,9$.



Synonymon: Ananitronaphtalinsulfochlorid.

Litteratur: Cleve, Öfversigt 1875, Heft 9, 15; Erdmann u. Süvern, Liebig's Ann. 1893, 275, 235.

Ausgangsmaterial: Schwefelkohlenstofflauge von der Darstellung des 1-Nitronaphtalin-8-sulfochlorids (S. 575).

Darstellung.

(Siehe 1-Nitronaphtalin-8-sulfochlorid.)

Bei der Extraction des durch Nitrirung des α-Naphtalinsulfochlorids erhaltenen rohen Nitrokörpers wird das Chlorid der 1-Nitronaphtalin-5-sulfosäure vom Schwefelkohlenstoff aufgenommen. Beim Abkühlen des Schwefelkohlenstoffs scheidet sich dann das 1-Nitronaphtalin-5-sulfochlorid in harten Krusten ab, die aus prismatischen Krystallen bestehen; durch Umkrystallisiren aus dem doppelten Gewicht Chloroform wird der Nitrokörper rein erhalten.

Vorgang.

Siehe 1-Nitronaphtalin-8-sulfochlorid.

Prüfung.

1-Nitronaphtalin-5-sulfochlorid krystallisire aus Chloroform in grossen, gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 113°. Es ist schwer löslich in Aether, woraus es in glitzernden Prismen erhalten wird, unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Benzol, Chloroform und heissem Eisessig; aus letzterem krystallisirt es in langen, weissen Nadeln.

Erwärme 1 g des Chlorids mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak. Es entsteht 1-Nitronaphtalin-5-sulfosäureamid, welches aus Alkohol in gelben, flachen Prismen vom Schmelzpunkt 229° krystallisirt.

Durch Erhitzen mit der dreifachen Menge Wasser im geschlossenen Rohr auf 130° und nachheriges Fällen mit dem halben Volumen Schwefelsäure erhält man aus dem 1-Nitronaphtalin-5-sulfochlorid die 1-Nitronaphtalin-5-sulfosäure.

Dieselbe krystallisirt aus wenig Wasser in langen, flachen, glänzenden Prismen, welche leicht löslich in Wasser, aber nicht so zerfliesslich wie die 1-8-Nitrosäure sind, löslich auch in Alkohol,

weniger leicht in Aether, sehr schwer löslich in einer verdünnten Schwefelsäure, die durch Mischen von concentrirter Säure mit dem doppelten Volumen Wasser hergestellt ist.

In der bei dem isomeren 1-Nitronaphtalin-8-sulfochlorid beschriebenen Weise erhält man den Methylester in breiten Prismen vom Schmelzpunkt 117,5° und den Aethyläther in langen, gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 102°, die zu Büscheln vereinigt sind.

Azoxystilbendisulfosaures Natron, $C_{14}H_8N_2O_7S_2Na_2 = 425,3$.

$$\begin{array}{l} CH[1]C_6H_3<\begin{array}{l}[2]SO_3Na\\ [4]N\diagdown\end{array} \\ \| \qquad\qquad\quad\; | \;>O. \\ CH[1]C_6H_3<\begin{array}{l}[4]N\diagup\\ [2]SO_3Na\end{array} \end{array}$$

Synonyma: Sonnengelb, Jaune soleil, Maïs, Curcumin S.

Litteratur: Bender u. Schultz, Berichte 1886, **19**, 3234; A. Leonhardt u. Comp., Mühlheim in Hessen, D. R.-P. Nr. 38735 vom 29. Januar 1886; Joh. Walter (J. R. Geigy u. Comp.), Bulletin de Mulhouse **1887**, 99; Friedländer, Theerfarbenfabrikation I, 510; Fischer u. Hepp, Berichte 1893, **26**, 2233.

Ausgangsmaterialien: 4-Nitro-1-toluol-2-sulfosaures Natron.

Darstellung.

250 g 4-nitro-1-toluol-2-sulfosaures Natron werden in einem Porcellantopf in 3½ l Wasser gelöst, mit 110 ccm Natronlauge von 40° Bé (entsprechend 34 % NaOH) versetzt und durch Einleiten von Wasserdampf so lange im Sieden gehalten, bis die Färbung von Saffraninroth in ein intensives Gelbroth übergegangen ist. Nun trägt man 1 kg festes, chlormagnesiumfreies Kochsalz ein, saugt nach dem Erkalten den ausgeschiedenen Farbstoff auf einem grossen Nutschenfilter ab und trocknet ihn auf dem Wasserbade.

Vorgang.

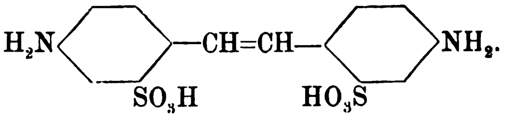
$$\begin{array}{l} CH_3.C_6H_4<\begin{array}{l}SO_3Na\\ NO_2\end{array} \\ \\ CH_3.C_6H_4<\begin{array}{l}NO_2\\ SO_3Na\end{array} \end{array} + 2H = \begin{array}{l} CH.C_6H_4<\begin{array}{l}SO_3Na\\ N\diagdown\end{array} \\ \| \qquad\qquad\quad | \;>O \\ CH.C_6H_4<\begin{array}{l}N\diagup\\ SO_3Na\end{array} \end{array} + 3H_2O.$$

Bei Anwendung concentrirterer Lauge bildet sich krystallinisches dinitrosostilbendisulfosaures Natrium (Fischer und Hepp).

Prüfung.

Azoxystilbendisulfosaures Natron bilde ein braunes Pulver, welches sich in Wasser mit braungelber Farbe löst. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit violetter Farbe, die durch Verdünnen mit wenig Wasser gelb wird. Es färbt Wolle und Seide im sauren Bade röthlichgelb. Die wässerige Lösung, im Reagirrohr mit Zinnchlorür und concentrirter Salzsäure versetzt, scheide die sehr schwer lösliche Diamidostilbendisulfosäure (siehe unten) in weissen krystallinischen Schuppen ab.

Diamidostilbendisulfosäure, $C_{14}H_{14}N_2S_2O_6 = 369{,}3$.



Litteratur: A. Leonhardt u. Comp., Mühlheim in Hessen, D. R.-P. Nr. 38735 vom 29. Januar 1886 (Friedländer, Theerfarbenfabrikation, I, 510); Bender u. Schultz, Berichte 1886, **19**, 3234.

Die Säure wird technisch im Grossen nach der Methode I hergestellt, da sie als Ausgangsmaterial für eine Anzahl von substantiven Baumwollazofarbstoffen dient (z. B. Brillantgelb, Chrysophenin, Hessisch Gelb, Hessisch Purpur, Hessisch Violett, Stilbenroth). Kleinere Mengen bereitet man sich am bequemsten durch Reduction eines der genannten Tetrazofarbstoffe (Darstellung II).

I. Darstellung aus Nitrotoluolsulfosäure.

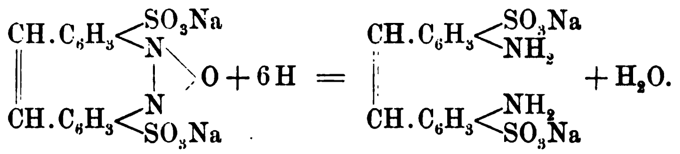
Ausgangsmaterialien: Azoxystilbendisulfosaures Natron (S. 581), Zinkstaub.

In die bei der Darstellung von azoxystilbendisulfosaurem Natron aus 250 g 4-nitro-1-toluol-2-sulfosaurem Natron durch Kochen mit Wasser und Natronlauge erhaltene rothgelbe Lösung, die sich in einem geräumigen eisernen Topf befindet, werden allmählich unter heftigem Kochen 250 g 90%igen Zinkstaubs (von schlechterem entsprechend mehr) eingetragen.

Die Flüssigkeit entfärbt sich beim Kochen nach einiger Zeit, wird aber an der Luft schnell wieder roth. Es muss dann so lange gekocht werden, bis die entfärbte Flüssigkeit sich nicht mehr röthet. Dies dauert mehrere Stunden und das verdampfende Wasser muss von Zeit zu Zeit erneuert werden. Hierauf wird filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure versetzt, worauf sich die Säure als gelber Niederschlag abscheidet.

Derselbe wird abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet, oder als Paste aufbewahrt.

Vorgang.



II. Darstellung durch Spaltung von Hessisch Purpur N.

Ausgangsmaterial: Die bei der Reduction von Hessisch Purpur mit Zinkstaub entstehende Lauge (S. 449).

Das Filtrat vom 1-2-Naphtylendiamin (Darstellung II S. 449) wird zum Sieden erhitzt und mit etwa 200 ccm verdünnter Salzsäure (13 % HCl) angesäuert.

Die Diamidostilbendisulfosäure scheidet sich als hellgelbgraues Krystallpulver aus, welches nach dem Erkalten abfiltrirt und mit viel kaltem Wasser ausgewaschen wird. Zur Reinigung löst man die Säure in möglichst wenig Sodalösung unter Zusatz von viel heissem Wasser, filtrirt und fällt nochmals mit Salzsäure.

Vorgang.

Siehe unter 1-2-Naphtylendiamin (S. 449).

Prüfung.

Diamidostilbendisulfosäure ist fast unlöslich in Wasser, beim Zusammengiessen heisser Lösungen eines ihrer Salze mit heisser verdünnter Salzsäure scheidet sie sich in mikroskopischen, lanzettförmigen Nadeln ab. Ihre Salze sind in Wasser leicht löslich. Die Gehaltsbestimmung von Pasten geschieht durch Titration mit Natriumnitrit.

Die durch Combination der Tetrazostilbendisulfosäure mit 2 Molekülen von β-Naphtylamin, α-Naphtylamin, α-Naphtol, β-Naphtol, Salicylsäure u. s. w. entstehenden Farbstoffe färben Baumwolle direkt im Seifenbade.

Bei Reduction geht die Tetrazostilbendisulfosäure in das entsprechende Dihydrazin (siehe unten) über.

Dihydrazin der Stilbendisulfosäure, $C_{14}H_{16}N_4S_2O_6 = 407,3$.

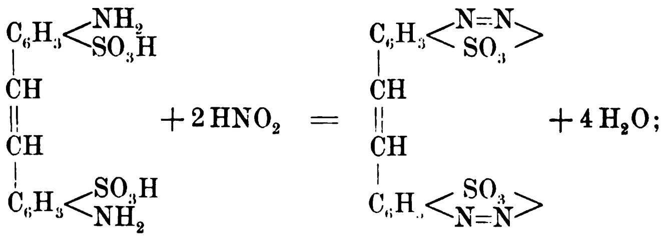
Litteratur: D. R.-P. Nr. 46321 der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin vom 18. März 1888.

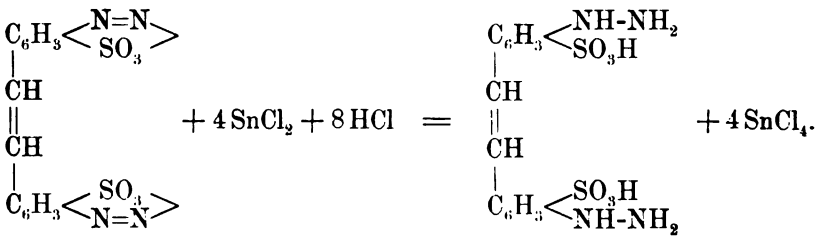
Ausgangsmaterialien: Diamidostilbendisulfosäure (Paste), Natriumnitrit.

Darstellung.

1 kg Diamidostilbendisulfosäurepaste, entsprechend 500 g trockner Diamidostilbendisulfosäure, wird in einem Thontopfe von 20 l Inhalt in 10 l Wasser suspendirt und 500 ccm rohe Salzsäure zugegeben. Nun lässt man in die durch etwas Eis gekühlte Mischung eine Lösung von 190 g Natriumnitrit in 800 ccm Wasser in dem Tempo einlaufen, dass bei kräftigem Umrühren mit einem Holzlöffel der Geruch nach salpetriger Säure zwar wahrnehmbar bleibt, aber keine erheblichen Mengen von salpetriger Säure fortgehen. Mit der Zugabe des letzten Restes der Nitritlösung halte man zurück und prüfe von Zeit zu Zeit auf salpetrige Säure. Solange beim Stehen der diazotirten Lösung die Reaction auf Jodkaliumstärkepapier noch verschwindet, muss weiter Nitritlösung zugegeben werden, bis die Blaufärbung auch nach einstündigem Stehen noch deutlich ist. Einen grösseren Ueberschuss von Nitrit muss man sorgfältig vermeiden. Nun giebt man wieder sehr reichlich Eis zu und lässt, wenn die Masse auf 0° abgekühlt ist, eine Auflösung von 1250 g Zinnchlorür in 1½ l Salzsäure unter gutem Umrühren im dünnen Strahle einfliessen. Nach mehrstündigem Stehen führt man die Reaction dadurch zu Ende, dass man in die Masse Wasserdampf einleitet, bis sie eben zum Sieden kommt. Nach dem Erkalten wird die Dihydrazinstilbendisulfosäure abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und als Paste aufbewahrt oder im Wasserbade getrocknet und gepulvert.

Vorgang.





Ein Ueberschuss von salpetriger Säure würde auf den zweiten Vorgang sehr störend einwirken.

Prüfung.

Die in kaltem Wasser fast unlösliche, aus mikroskopischen weissen Kryställchen bestehende, sich an Luft und Licht leicht färbende Krystallmasse giebt die gewöhnlichen Reactionen auf Hydrazine und löst sich klar in Alkalien. Charakteristisch ist für Dihydrazinstilbendisulfosäure die Farbstoffbildung mit Aldehyden.

Löse 3 g in 100 ccm kochendem Wasser unter Zugabe von 2½ g essigsaurem Natron auf, gieb 2 g Benzaldehyd dazu und erwärme kurze Zeit auf dem Wasserbade. Aus der intensiv gelben Lösung scheidet sich auf Zusatz von 25 g gepulvertem Kochsalz ein Farbstoff krystallinisch ab, der sich auf Baumwolle direkt aus wässeriger Lösung mit grünlich gelber Farbe fixirt, aber sehr lichtempfindlich ist.

Zur Bestimmung des Gehaltes einer Paste an Dihydrazinstilbendisulfosäure kann man mit Fehling'scher Lösung titriren.

Congoroth, $C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2 = 694,6$.

$$\begin{array}{l} C_6H_4\text{-}N{=}N\,.\,C_{10}H_5{<}\begin{matrix}NH_2\\SO_3Na\end{matrix} \\ | \\ C_6H_4\text{-}N{=}N\,.\,C_{10}H_5{<}\begin{matrix}SO_3Na\\NH_2\end{matrix} \end{array}$$

Synonymon: Natronsalz der Benzidin-disazo-naphthionsäure-naphthionsäure.

Litteratur: Böttiger, D. R.-P. Nr. 28 753 vom 27. Februar 1887; Chemische Industrie 1884, 7, 352; O. N. Witt, Berichte 1886, **19**, 1719.

Ausgangsmaterialien: Benzidin, Naphthionsalz.

Die Vereinigung von diazotirtem Benzidin mit Naphthionsalz vollzieht sich in annähernd neutraler Lösung bei Gegenwart von essigsaurem Natrium. Man kann das essigsaure Natron auch ganz oder theilweise durch Soda ersetzen, was sich aber bei der Darstellung im Laboratorium kaum empfehlen dürfte, weil das Präparat dann leicht etwas unansehnlicher ausfällt.

Darstellung.

120 g Benzidin werden mit 270 ccm Salzsäure von 12° Bé (spec. Gew. 1,09) und 1800 ccm heissem Wasser in Lösung gebracht und durch ein Faltenfilter filtrirt. Sodann giebt man 270 ccm derselben Salzsäure mit gestossenem Eis in eine grosse Porcellanschale und lässt aus zwei Hahntrichtern oder Büretten gleichzeitig eine Lösung von 95 g Natriumnitrit in einem Liter Wasser einerseits und andererseits die auf Zimmertemperatur abgekühlte Benzidinlösung

einlaufen. Dabei gebraucht man die Vorsicht, dass man die Nitritlösung immer etwas vorlaufen lässt, d. h. dafür sorgt, dass immer eine kleine Menge überschüssiger salpetriger Säure in der Lösung vorhanden ist. Auch zum Schluss, wenn der Rest der Benzidinlösung eingelaufen ist, muss die Diazolösung Jodkaliumstärkepapier bläuen, darf aber nicht mehr stark nach salpetriger Säure riechen. Nun löst man 425 g naphtylaminfreies Naphthionsalz (1-4-naphtylaminsulfosaures Natron) unter Zusatz von 250 g krystallisirtem Natriumacetat in 1½ l heissem Wasser, lässt die Lösung bis auf etwa 20° abkühlen, giebt sie in einen Porcellantopf und lässt sie durch einen von der Wasserturbine getriebenen Holzquirl (s. S. 11) kräftig durchrühren, indem man nun die Tetrazolösung zugiesst. Es bildet sich ein dunkler Niederschlag, den man noch einige Stunden durchrührt. Am andern Tage setzt man zu der fast schwarzen Masse 150 g Soda und erwärmt im Wasserbade bis 85°, wobei der Farbstoff mit intensiv rother Farbe in Lösung geht. Nun stellt man eine Kochsalzlösung her, indem man 3½ kg Kochsalz mit 10 l Wasser kalt verreibt, das Filtrat mit einer concentrirten Lösung von etwa 25 g Soda ausfällt und durch ein Faltenfilter filtrirt. In diese Kochsalzlösung lässt man nun die warme Congorothlösung durch ein Faltenfilter einlaufen, sammelt den ausgeschiedenen Farbstoff auf einem Filtertuch, presst ihn gut ab und trocknet ihn auf dem Wasserbade. Die Ausbeute beträgt 480 g.

Vorgang.

Das Rühren während der Einwirkung der Tetrazoverbindung auf das Naphthionsalz ist durchaus nothwendig, weil sich zunächst ein unlösliches Zwischenprodukt aus einem Molekül der Tetrazoverbindung mit nur einem Molekül der Naphthionsäure bildet, welches erst bei längerer Berührung mit überschüssigem Naphthionsalz in Congoroth übergeht.

Das Naphthionsalz muss ganz frei von α-Naphtylamin sein, weil sich sonst schmutzige Mischfarben bilden. Zur Prüfung löse 5 g Naphthionsalz in 125 ccm Wasser, fälle mit 5 ccm rauchender Salzsäure und gieb 2%ige Tetrazobenzidinlösung hinzu. Die Mischung bleibt, wenn das Naphthionsalz rein war, farblos und wird erst bei längerem Stehen etwas grau. Bei Gegenwart von α-Naphtylamin färbt sie sich dagegen sogleich bläulich bis dunkelblauroth. Zur Reinigung des Naphthionsalzes zieht man das gepulverte Salz mit siedendem Alkohol aus[1], welcher neben wenig Naphthionsalz alles α-Naphtylamin auflöst.

Prüfung.

Congoroth bilde ein rothes Pulver, welches sich in Wasser mit rother Farbe löst. Gegen Säuren, selbst gegen die Kohlensäure der

[1] Erdmann, Liebig's Ann. 1888, **247**, 313.

Luft ist die Lösung sehr empfindlich. Mineralsäuren fällen die freie Farbsäure mit blauer Farbe, während verdünnte organische Säuren sowie Kohlensäuregas schmutzige Mischfarben erzeugen.

Koche die Lösung des Farbstoffs mit etwas Baumwollengarn oder Baumwollenzeug unter Zusatz von etwas Soda und Glaubersalz. Der Farbstoff fixirt sich rasch und, wenn genügend Baumwolle eingebracht wird, fast bis zur vollständigen Entfärbung der Lösung auf der Pflanzenfaser. Diese Ausfärbungen sind erheblich weniger säureempfindlich als die wässerige Lösung des Farbstoffs; wenn man sie durch Säuren bläut, so stellt Waschen mit Soda oder Seife die ursprüngliche Farbe sofort wieder her.

Q. Quecksilberverbindungen.

Methylquecksilber, $C_2H_6Hg = 229{,}7$.

$$Hg<^{CH_3}_{CH_3}.$$

Litteratur: Frankland, Liebig's Ann. 1853, **85**, 361; 1859, **109**, 219; 1859, **111**, 59; Strecker, Liebig's Ann. 1854, **92**, 79; Buckton, Liebig's Ann. 1858, **108**, 103; Frankland u. Duppa, Journ. of chem. Soc. 1863, **16**, 417; Liebig's Ann. 1864, **130**, 104; Otto, Zeitschr. f. Chem. **1870**, 25; Seidel, Journ. prakt. Chem. 1884, [2] **29**, 135.

Ausgangsmaterialien: Jodmethyl, Essigäther, Natriumamalgam.

Darstellung.

300 g Jodmethyl werden unter Zusatz von 30 g Essigäther in einem starkwandigen Literkolben mit aufgesetztem, langem Steigrohr mit 3 kg 1%igem, flüssigem Natriumamalgam anhaltend und energisch durchgeschüttelt, indem man die Reaction durch Eintauchen in Eiswasser mässigt, sobald sich der Kolben erwärmt. Dabei verwandelt sich die auf dem Metall schwimmende Flüssigkeit allmählich in einen dicken Brei; wenn dieser Brei so fest geworden ist, dass eine weitere Einwirkung des Amalgams nicht mehr stattfindet, destillirt man das Reactionsprodukt aus einem Chlorcalciumbade bei 110° ab. Das Destillat wird in derselben Weise nochmals mit 3 kg Amalgam anhaltend durchgeschüttelt. Bei richtig geleiteter Operation darf sich bei dieser zweiten Behandlung nicht mehr so viel Jodnatrium abscheiden, dass die Reaction durch das Erstarren der Flüssigkeit vorzeitig ihr Ende findet. Man versetzt den Kolbeninhalt mit Wasser und destillirt wieder aus dem Chlorcalciumbade. Das ätherartige Destillat wird, nach der Scheidung vom Wasser, zur Beseitigung des Essigäthers mit alkoholischer Kalilösung geschüttelt, gut mit Wasser gewaschen, mit Aetzkali getrocknet und rectificirt.

Man hüte sich vor den eminent giftigen Wirkungen der Dämpfe des Methylquecksilbers.

Vorgang.

$$2\,CH_3J + Na_2 + Hg = Hg(CH_3)_2 + 2\,NaJ.$$

Prüfung.

Methylquecksilber bilde eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von schwachem, etwas süsslichem Geruch; es siede bei 95° und zeige das spec. Gew. 3,069. Leicht entzündlich, brennt mit leuchtender Flamme unter Verbreitung von Quecksilberdämpfen. Die Elementaranalyse kann durch Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer ausgeführt werden, wobei man das Verbrennungsrohr am vorderen Ende zu einem kleinen U-Röhrchen auszieht, in dem man das Quecksilber sammelt. Das Uebergehen von Quecksilberdämpfen in die weiteren Absorptionsapparate kann durch Einschieben eines Goldblättchens verhindert werden. Vgl. auch: Frankland und Duppa, Journal of the chem. Soc. London **16**, 417 Anm.

1 g Methylquecksilber, in 20 ccm Alkohol gelöst, entfärbe 1,10 g Jod unter Bildung eines Krystallbreies von Methylquecksilberjodid CH_3HgJ. Das in Alkohol schwer lösliche Methylquecksilberjodid werde aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt, wobei man es in schönen, nahezu farblosen Krystallen erhält.

---

i-Amylquecksilber, $C_{10}H_{22}Hg = 341{,}5$.

$$Hg<\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}.$$

Litteratur: Frankland u. Duppa, Liebig's Ann. **130**, 110; Journ. of chem. Soc. **1863**, 16, 420.

Ausgangsmaterialien: i-Amyljodid, Essigäther, Natriumamalgam.

Darstellung.

300 g i-Amyljodid werden mit 60 g Essigäther in einem starkwandigen Kolben mit Steigrohr mit 4 kg flüssigem, 1%igem Natriumamalgam anhaltend und energisch durchgeschüttelt, indem man der durch die lebhafte Reaction bewirkten Erwärmung durch Eintauchen des Kolbens in Eiswasser begegnet. Eine Destillation aus dem Chlorcalciumbade, wie sie sich beim Methylquecksilber empfiehlt, ist hier nicht nothwendig, da die Masse trotz der Ausscheidung des Jodnatriums hinlänglich flüssig bleibt und die Reaction sich daher

bei genügendem Durchschütteln in einer Operation beendet. Die Masse wird sodann mit einem kräftigen Strom von Wasserdampf destillirt und das Destillat in mehreren Fractionen aufgefangen. Mit den ersten Tropfen geht Essigäther über; bald sinkt aber das überdestillirende Oel in dem Wasser unter, indem zunächst noch etwas unverändertes i-Amyljodid (spec. Gew. 1,5) und zum Schluss reines Quecksilberamyl (spec. Gew. 1,67) übergeht. Die schwere Flüssigkeit wird von dem Wasser getrennt, mit gestossenem Aetzkali getrocknet und durch ein trockenes Filter filtrirt.

Vorgang.

$$2\,C_5H_{11}J + Na_2 + Hg = (C_5H_{11})_2Hg + 2\,NaJ.$$

Prüfung.

Amylquecksilber bilde eine farblose, durchsichtige, bewegliche Flüssigkeit von schwachem, an Amylalkohol erinnerndem Geruche und durchdringendem Geschmack. Spec. Gew. 1,666 bei 0°. Die Verbindung kann auch im Vacuum nicht ohne Zersetzung destillirt werden, da sie nur eine Temperatur von 140° verträgt: höher erhitzt, scheidet sie sofort Quecksilber in metallischem Zustande ab. Mit festem Jod reagirt das Quecksilberamyl unter starkem Zischen sehr heftig.

Löse 1 g Amylquecksilber in 10 ccm Aether, übergiesse 0,75 g Jod mit 5 ccm Alkohol, gieb die Jodlösung zu der ätherischen Flüssigkeit und die entfärbte, abgekühlte Mischung wieder zurück auf das noch ungelöste Jod. Das Jod verschwindet rasch und die Lösung erstarrt zu einer krystallinischen Masse von Amylquecksilberjodid:

$$Hg(C_5H_{11})_2 + J_2 = C_5H_{11}HgJ + C_5H_{11}J.$$

Das Jodid wird abgesaugt, mit verdünntem Alkohol gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, wobei man es in kleinen, perlmutterglänzenden Schuppen, bei Zusatz von ein wenig alkoholischer Kalilauge aber in grossen Tafeln erhält. i-Amylquecksilberjodid schmilzt unzersetzt bei 122°, ist nicht sehr leicht löslich in Alkohol, aber reichlich in Aether.

Verzeichniss
der als Quellen benutzten Zeitschriften und Lehrbücher.

Abkürzung.	Voller Titel.
American chem. Journ.	American chemical Journal. Jährlich 1 Band; Band I: 1879—1880.
Annales chim. phys.	Annales de chimie et de physique. 1 série (96 Bände) 1789—1815. 2 série (75 Bände) 1816—1840. 3 série (69 Bände) 1841—1863. 4 série (30 Bände) 1864—1873. 5 série (30 Bände) 1874—1883. 6 série. Seit 1884. Jährlich 3 Bände.
Arch. pharm.	Archiv der Pharmacie. Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins (E. Schmidt).
Berichte	Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft. Jährlich 1 Band; Band I: 1868.
Bulletin	Bulletin de la société chimique de Paris. Band 1—5: 1858/59—1863 unter dem Titel „Répertoire de chimie pure et appliquée". Seit 1864 unter dem Titel „Bulletin de la société chimique" jährlich 2 Bände; Band 1—2: 1864.
Chem. Centralblatt	Chemisches Centralblatt, vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie (Rudolf Arendt).
Chem. Industrie	Die chemische Industrie, Zeitschrift herausgegeben vom Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands. Band I: 1878.
Chemikerzeitung	Chemikerzeitung, Cöthen (G. Krause). Jährlich 1 Band; Band I: 1879.
Chem. N.	Chemical News, London (W. Crookes). Jährlich 2 Bände; Band 1—2: 1860.
Compt. rend.	Comptes rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, Paris. Jährlich 1 Band; Band I: 1835.
Erdmann, Anleitung	Erdmann, H., Anleitung zur Darstellung chemischer Präparate, 1891 (Frankfurt a. M., Bechhold).

Abkürzung.	Voller Titel.
Fittig, Grundriss	Fittig, Wöhler's Grundriss der organischen Chemie. 11. Auflage, 1886 (Leipzig, Duncker u. Humblot).
Fischer, Arzneimittel	Fischer, B., Die neueren Arzneimittel. 5. Auflage. 1893 (Berlin, J. Springer).
Fresenius, Zeitschrift	Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie. Jährlich 1 Band; Band I: 1862.
Friedländer, Theerfarbenfabrikation, I oder II	Fortschritte der Theerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige von P. Friedländer. I. Theil 1877—1887, II. Theil 1887—1890 (Berlin, J. Springer).
Gazzetta chim. ital.	Gazzetta chimica italiana. Jährlich 1 Band; Band I: 1871.
Gerhardt, Traité	Gerhardt, Traité de chimie organique. 4 Bände (1853—1856).
Gmelin, Handbuch	Handbuch der organischen Chemie von Leopold Gmelin, 1848 (Heidelberg, Universitätsbuchhandlung von K. Winter).
Jahresber.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie. Band I: 1847—1848; Band II: 1849. Erscheint seit dem Jahrgange 1886 bei Vieweg in Braunschweig.
Jahresber. techn. Chem.	Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie mit besonderer Berücksichtigung der Gewerbestatistik. Jahrgang 1—25 bearbeitet von R. von Wagner, fortgesetzt von F. Fischer. Band I: 1855.
Journ. Chem. Soc.	Journal of the chemical society, London. Jährlich 1 Band; Band 1—28: 1848—1875. Seit 1876 jährlich 2 Bände; Band 29—30: 1876.
Journ. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie. Jährlich 3 Bände; Band 1—3: 1834; Band 49—51: 1850; Band 106—108: 1869. Neue Folge jährlich 2 Bände; Band I—II: 1870.
Journ. russ. chem. Ges.	Journal der russischen chemischen Gesellschaft. Jährlich 1 Band; Band I: 1869.
Levy, Anleitung	Levy, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 2. Auflage, 1890 (Stuttgart, Enke).
Liebig's Ann.	Liebig's Annalen der Chemie (und Pharmacie). Band 1— 4: 1832. „ 49— 52: 1844. „ 97—100: 1856. Band 149—152: 1869. „ 200—205: 1880. Supplement-Band I: 1861/62; II: 1862/63; III: 1864/65; IV: 1864/65; V: 1867; VI: 1868; VII: 1870; VIII: 1872. Jetzt jährlich ca. 5 Bände; Band 250: 1889; Band 280: 1894.

Abkürzung.	Voller Titel.
Monatshefte	Monatshefte für Chemie. Jährlich 1 Band; Band I: 1880.
N. Rep. Pharm.	Neues Repertorium für Pharmacie (L. A. Buchner, München).
Öfversigt	Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Academiens Förhandlingar, Stockholm. Jährlich 1 Band.
Poggendorff's Ann.	Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie. 160 Bände (1824—1877). Neue Folge, Band I—II: 1877, dann jährlich 3 Bände.
Präparatenkunde I	Anleitung zur Darstellung anorganischer chemischer Präparate von A. Bender, 1893 (Stuttgart, Enke).
Recueil	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. Jährlich 1 Band; Band I: 1882.
Zeitschr. angew. Chem.	Zeitschrift für angewandte Chemie (F. Fischer). Jährlich 1 Band; Band I: 1888.
Zeitschr. für Chem.	Zeitschrift für Chemie, herausgegeben von Beilstein, Fittig und Hübner. Eingegangen. Band 1—7: 1865—1871.
Zeitschr. Chem. Pharm.	Zeitschrift für Chemie und Pharmacie von H. Erlenmeyer, Heidelberg. Eingegangen.
Zeitschr. phys. Chem.	Zeitschrift für physikalische Chemie (W. Ostwald). Jährlich 1 Band; Band I: 1887.
Zeitschr. physiol. Chem.	Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie. Jährlich 1 Band; Band I: 1877/78.

Bezugsquellenliste für Ausgangsmaterialien.

Bezüglich der hier etwa vermissten Ausgangsmaterialien vergleiche Wenzel's Adressbuch der chemischen Industrie (Berlin, Mückenberger).

A.

Acetanilid: Kalle & Comp., Biebrich a. Rh.

Acetessigester: Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.; E. Merck, Darmstadt; M. P. Vogel, Leipzig-Lindenau.

Aceton: Mercklin & Lösekann, Seelze bei Hannover.

Acetonitril: Chemische Fabrik Griessheim.

Acetophenon: E. Merck, Darmstadt.

Acetylchlorid: C. A. F. Kahlbaum, Berlin SO, Schlesische Strasse 35.

Aepfelsäure: H. Münzel, Gernrode im Harz.

Aethylschwefelsaures Kali: E. Merck, Darmstadt.

Aetzkali: Chemische Fabrik Griessheim, Frankfurt a. M.; reines: Dr. Th. Schuchardt, Görlitz.

Aetznatron: Chemische Fabrik Heinrichshall bei Köstritz; reines: Dr. Th. Schuchardt, Görlitz.

Alizarinindigblau: Badische Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen a. Rh.

Aluminium in allen Formen (Barren, entölte Späne, Draht, Blech): Aluminium-Industrie - Actiengesellschaft Neuhausen, Schweiz.

Aluminiumchlorid ex metallo: Dr. K. Richter, Freiburg i. B.

Ameisensäure: Fr. Witte, Rostock.

Amylalkohol: M. P. Vogel, Leipzig-Lindenau.

Anthracen: R. Rüdgers, Chemische Fabrik, Berlin.

Anthrachinon: F. A. Bauer jun., Frankfurt a. M.-Sachsenhausen.

Arabinose: Dr. Th. Schuchardt, Görlitz.

Autoclaven in Rohrform (Fig. 27—29, S. 18): Zimmermann & Comp., Maschinenfabrik, Halle a. S.

B.

Benzaldehyd: Chemikalienfabrik Mainthal in Griessheim a. M.; C. A. F. Kahlbaum, Berlin.

Benzoësäure: E. de Haën, List vor Hannover; E. Merck, Darmstadt.

Benzol: J. W. Weiler & Comp., Köln-Ehrenfeld.

Benzoylchlorid: Dr. Th. Schuchardt, Görlitz.

Benzylchlorid: Chemikalienfabrik Mainthal in Griessheim a. M.; C. A. F. Kahlbaum, Berlin SO, Schlesische Strasse 35.

Benzylcyanid: C. A. F. Kahlbaum, Berlin.

Bernsteinsäure: E. Merck, Darmstadt.

Bittermandelöl vgl. Benzaldehyd.

Brom: Salzbergwerk Neustassfurt, Löderburg bei Stassfurt; Kaliwerke Aschersleben; Vereinigte chemische Fabriken zu Leopoldshall bei Stassfurt.

i-Butylalkohol, käuflicher: C. A. F. Kahlbaum, Berlin.

C.

Campher: Schimmel & Co., Leipzig.

Chloräthyl: Dr. Th. Schuchardt, Görlitz.

Chloressigsäure: E. Merck, Darmstadt.

Chloroform, chemisch rein: Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin.

Chlorschwefel: Georg Egestorff's Salzwerke, Linden vor Hannover; E. Merck, Darmstadt.

Chrysamin G: Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Elberfeld; Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin.

Chrysaureïn vgl. β-Naphtolorange.

Chrysophenin: A. Leonhardt & Co., Mühlheim in Hessen; Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin;

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Elberfeld.
Citronensäure: Chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering, Berlin; Dr. G. Langbein, Leipzig.
Condenstöpfe: E. A. Lentz, Berlin C., Spandauerstrasse 36/37.
Cyankalium: Vereinigte chemische Fabriken, Leopoldshall; Dr. G. Langbein, Leipzig.
Cylinderöl vgl. Valvolin.

D.

Dampfkessel für Gasfeuerung (Fig. 8, S. 8): A. Tietz, Kupferschmiedemeister, Halle a. S., Kuhgasse.
Dampfüberhitzer nach Schmitt (Fig. 11, S. 10): A. Tietz, Kupferschmiedemeister, Halle a. S., Kuhgasse.
Dessauer Brenner (Fig. 2, S. 4): Continentalgasgesellschaft, Dessau.
Destillationsapparate (für Vacuumdestillation): E. Leybold's Nachfolger, Köln a. Rh.
Dextrose: Dr. Th. Schuchardt, Görlitz.
Diamidostilbendisulfosäuredisazo-β-naphtylamin-β-naphtylamin vgl. Hessisch Purpur N.
Dichlorhydrin: H. Flemming, Kalk bei Köln.
DimethylamidoazobenzolsulfosauresNatrium vgl. Helianthin.
Dimethylanilin: Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin.
Dimethylorange vgl. Helianthin.
Dioxyweinsaures Natrium: K. Oehler, Offenbach a. M.
Diphenylamin: Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin; K. Oehler, Offenbach a. M.

E.

Einschmelzröhren mit angesetztem dünnerem Rohr (Fig. 24, S. 17): Kähler & Martini, Berlin SW, Wilhelmstr. 50.
Erucasäure: E. Merck, Darmstadt.
Essigäther: C. F. Böhringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim.
Essigsäureanhydrid: C. A. F. Kahlbaum, Berlin.
Extractionsapparat (Fig. 30—32, S. 20): A. Tietz, Kupferschmiedemeister, Halle a. S., Kuhgasse.

F.

Filterplatten nach Witt
a) von Glas: Const. Heintz in Stützerbach;
b) von Porcellan: Haldenwanger'sche Porcellanfabrik in Charlottenburg.
Flavophenin vgl. Chrysamin G.
Formaldehydlösung: Mercklin & Lösekann, Seelze bei Hannover.
Fractionskolben nach Claisen: C. Heinz & Co., Glasbläser, Aachen.
Furfurol: E. Merck, Darmstadt.

G.

Gährungspropylalkohol: C. A. F. Kahlbaum, Berlin.
Galactose: Dr. Th. Schuchardt, Görlitz.
Gallussäure: Chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering, Berlin.
Gasbrenner, grosse (für mehrere Cubikmeter Gas pro Stunde, Fig. 4, S. 6): Continentalgasgesellschaft, Dessau.
Geraniumöl: Schimmel & Co., Leipzig.
Glasapparate aus widerstandsfähigem Glas (Stas'sches Glas, Jenaer Glas): E. Leybold's Nachfolger, Köln a. Rh.
Glaskolben mit seitlichem Ansatz (Fig. 22, S. 16): Glashütte derer v. Buttlar, Hedemünden bei Witzenhausen.
Glasröhren, schwer schmelzbare: Ed. Lucke, Berlin N, Chorinerstrasse 83.
Glycerin, krystallisirt: F. A. Sarg's Sohn & Co., Wien.
Goldorange vgl. β-Naphtolorange.

H.

Harnstoff: Vereinigte chemische Fabriken, Leopoldshall; Dr. Th. Schuchardt, Görlitz.
Helianthin: Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.; Société anonyme des matières colorantes de St. Denis, Paris.
Hessisch Purpur N: A. Leonhardt & Co., Mühlheim in Hessen; Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Elberfeld.
Hippursäure: Fabrik chemischer Produkte, Freiburg i. B.
Holzöl: Fabrik für Holzdestillation, Rübeland i. Harz.
Hydroxylamin, salzsaures: E. Merck, Darmstadt.
Hypnon vgl. Acetophenon.

I und J.

Jenaer Glas vgl. Glasapparate.
Indigo: J. F. Beyerbach, Hattersheim; K. Feuerlein, Stuttgart.

K.

Kalihydrat vgl. Aetzkali.
Kamillenöl (römisches): Schimmel & Co., Leipzig.

L.

Lävulose: Dr. Th. Schuchardt, Görlitz.
Laurineencampher vgl. Campher.

M.

Magnesiumpulver: Aluminium- und Magnesiumfabrik in Hemelingen bei Bremen; Chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering, Berlin.
Mandarin vgl. β-Naphtolorange.
Methylalkohol: Mercklin & Lösekann, Hannover; Hartmann & Hauers, Hannover.
Methylendiäthyläther $CH_2(OC_2H_5)_2$: Mercklin & Lösekann, Seelze bei Hannover.
Methylorange vgl. Helianthin.
Methylviolett: Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin; Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Elberfeld; L. Casella & Co., Frankfurt a. M.; Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Höchst a. M.
Mirbanöl vgl. Nitrobenzol.

N.

Naphtalin: C. F. Weber, Schkeuditz; Landshoff & Meyer, Grünau bei Berlin.
Naphtalinsulfosaures Natron, α- und β-: Landshoff & Meyer, chemische Fabrik Grünau bei Berlin.
Naphthionsalz: Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin; Beyer & Kegel, Lindenau-Leipzig.
Naphtol, α- und β-: Landshoff & Meyer, Grünau bei Berlin.
α-Naphtolorange (Orange I): Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin.
β-Naphtolorange (Orange II, Mandarin): Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.; Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Elberfeld.
Naphtylamin, α- und β-: Landshoff & Meyer, Grünau bei Berlin.
α-Naphtylamindisulfosäuren: Farbenfabriken Dahl & Co., Barmen.
1-2-Naphtylaminsulfosäure(roh): Landshoff & Meyer, Grünau bei Berlin.
Natrium: Aluminiumfabrik, Oldbury, England.
Natriumdisulfit: Actiengesellschaft für chemische Industrie, Mannheim.
Natriumdisulfitlösung: Huth & Richter, Wörmlitz bei Halle a. S.
Natronhydrat vgl. Aetznatron.
Nitrobenzol: J. W. Weiler & Co., Köln-Ehrenfeld.
α-Nitroso-β-naphtolnatrium(Gambin Y): Holliday & Sons, Huddersfield.
β-Nitroso-α-naphtolnatrium(Gambin R): Holliday & Sons, Huddersfield.
Nitrotoluol, o- und p-: K. Oehler, Offenbach a. M.; Fr. Witte, Rostock.
Nutschenfilter nach Büchner (Fig. 14, S. 13): Kähler & Martini, Berlin. Vgl. auch Porcellannutschenfilter und Filterplatten.

O.

Orange I vgl. α-Naphtolorange.
Orange II (Orange extra) vgl. β-Naphtolorange.
Orange III vgl. Helianthin.
Oxalsäure: Actiengesellschaft für chemische Industrie, Schalke; Deutsche Gold- u. Silberscheideanstalt, Frankfurt a. M.

P.

Paraldehyd: Chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering, Berlin; C. A. F. Kahlbaum, Berlin.
Patentblau: Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.
Petroleumäther: Petroleumraffinerie vorm. Aug. Korff, Bremen.
Phenacetin: Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Elberfeld; A. Leonhardt & Co., Mühlheim in Hessen; J. D. Riedel, Berlin.
Phenol: W. Kathe, Halle a. S.
Phenylcyanat: Dr. H. Hammerich, Berlin NW, Spenerstrasse 19.
p-Phenylendiamin: Anilinölfabrik A. Wülfing, Elberfeld; Gerber & Co., Basel.
Phenylmethylketon vgl. Acetophenon.
Phosphoroxychlorid: Dr. C. Richter, Fabrik chemischer Produkte, Freiburg i. B.
Phosphorpentachlorid: Th. Goldschmidt, Essen an der Ruhr.
Phosphorsäureanhydrid: Dr. Th. Schuchardt, Görlitz.
Phtalsäureanhydrid: E. Merck, Darmstadt.
Piperidin: E. Merck, Darmstadt.

Porcellanbecher (Fig. 12, S. 11): Königl. Porcellanmanufaktur, Berlin.
Porcellankellen (Fig. 21, S. 16): Königl. Porcellanmanufaktur, Berlin.
Porcellannutschenfilter nach Hirsch (Fig. 15 u. 16, S. 13): Königl. Porcellanmanufaktur, Berlin.
Porcellantöpfe, verschliessbare (Fig. 9, S. 9): Königl. Porcellanmanufaktur, Berlin.
Pottasche, kaustische, vgl. Aetzkali.
Propionsäure: E. Merck, Darmstadt.
n-Propylalkohol: C. A. F. Kahlbaum, Berlin.

Q.

Quecksilberluftpumpe: M. Stuhl, Berlin NW, Philippstrasse 22; selbstthätige (nach Kahlbaum): Karl Kramer, Freiburg i. B.; Lenoir & Forster, Wien.

R.

Raffinose: Dr. Th. Schuchardt, Görlitz.
Resorcin: Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.
Retortenkohle: Riebeck'sche Montanwerke, Fabrik Webau bei Weissenfels.
Ricinusöl: J. Bernhardi, Leipzig.
Rührvorrichtung (Fig. 12, S. 11): A. Tietz, Kupferschmiedemeister, Halle a. S., Kuhgasse.

S.

Salicylsäure: F. von Heyden Nachfolger, Radebeul bei Dresden.
Sauerstoff (in Bomben): Dr. Th. Elkan, Berlin N, Tegelerstrasse 15.
Schrauben zum Dichten von Gummischlauch auf Glas- oder Metallrohr bei Druckleitungen für Wasser oder Dampf (Fig. 13, S. 12): H. Drews, Mechaniker, Halle a. S., Wilhelmstr.
Schwefelkohlenstoff: Georg Egestorff's Salzwerke, Linden vor Hannover.
Schwefelsäureanhydrid (80% SO_3): Handelsbureau der Königl. Sächs. Hüttenwerke, Freiberg i. S.
Soda, kaustische, vgl. Aetznatron.
Stas'sches Glas vgl. Glasapparate.

T.

Tetrachlorkohlenstoff: Müller & Dubois, Mannheim.
Terpinhydrat: F. Böhringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim.
Thermometer mit Quecksilber unter Druck gefüllt (für Temperaturen bis ca. 600°): E. Leybold's Nachfolger, Köln a. Rh.; Paul Altmann, Berlin NW, Luisenstrasse 52.
Thermometer mit flüssigem Kalium-Natrium gefüllt (für Temperaturen bis gegen 700°): Baird and Tatlock, Cross Street, Hatton Garden, London.
Thermometer für Kältemischungen bis −100°: E. Leybold's Nachfolger, Köln a. Rh.
Thiophen: Dr. Th. Schuchardt, Görlitz.
Toluidin, o- und p-: Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin; K. Oehler, Offenbach a. M.
m-Tolylendiamin, salzsaures: A. Gerber & Co., Basel.
Tropäolin 000, Nr. 1 u. 2, vgl. Naphtolorange, α- und β-.
Tropäolin D vgl. Helianthin.
Turbine nach Raabe: E. A. Lentz, Berlin C., Spandauerstrasse 36/37.

U.

Uhrgläser: E. Holzweissig Nachfolger, Leipzig.

V.

Vacuumdestillation vgl. Destillationsapparate.
Valvolin zu Oelbädern: Huth & Richter, Wörmlitz bei Halle a. S.
Vaselinöl, weisses, spec. Gew. 0,885 (aus Bakuer Material raffinirt): Huth & Richter, Wörmlitz bei Halle a. S.
Volhard'scher Gasofen: A. Tietz, Kupferschmiedemeister, Halle a. S., Kuhgasse.

W.

Weinsäure: A. Böhringer, Niederingelheim a. Rh.
Weisses Vaselinöl vgl. Vaselinöl.
Witt'sche Filterplatten vgl. Filterplatten.

Z.

Zimmtöl: Schimmel & Co., Leipzig.

Sachregister.

A.

Acenaphten 202, 246.
Acenaphtenchinon 202; Rückstände 246.
Acetal 160.
Acetal des o-Chlorbenzaldehyds 160.
Acetal des 2-4-Dichlorbenzaldehyds 143.
Acetaldehyd 108, **126**, 134, 136, 148, 154, 177, 515; im Alkohol 93.
Acetanilid **436**, 438, 443.
Acetcinnamon vgl. Benzalaceton.
Acetessigaldehyd vgl. Oxymethylenaceton.
Acetessigester 293, 305, 351.
Acet-p-nitranilid vgl. p-Nitroacetanilid.
Aceton 78, 91, 100, 112, 162, 167, 173, 342, 346, 382, 435.
3-Aceto-1-naphtol **168**, 260; Na-salz 169.
4-Aceto-1-naphtol 170.
Acetondicarbonsäure 233, **251**, 297.
Acetondicarbonsäureäthylester 297; K-salz 299, **351**.
Acetondiessigsäure **255**, 315; Dimethylester 314.
Acetondiessigsäuredilacton 255, **314**; Rückstände 271.
Acetophenon 183, 392.
Acetoxim 382.
Acet-o-toluid 421, **440**, 442.
Acet-m-toluid 423.
Acet-p-toluid 425, **441**.
Acetursäure 481.
Acetylaceton 181; Cu-salz 182.
Acetylaldehyd vgl. Oxymethylenaceton.
Acetylamidosalicylsäure 483.
Acetylchlorid 443.
Acetylen 34; Ba-verb. vgl. Kohlenstoffbaryum.
Acetylglycerin vgl. Acetursäure.
Acetyllävulinsäure 309, **316**.
β-Acetylpropionsäure vgl. Lävulinsäure.
Acetylpropionyl 180.
Acidum formicicum vgl. Ameisensäure.
Aconitsäure 274.
Acroleïn **131**, 509.
Acrylaldehyd vgl. Acroleïn.
Acrylsäuredibromid vgl. α-β-Dibrompropionsäure.
Adipinketon 187; Oxim 188.
Adipinsäure 194.
Aepfelsäure 329.
Aethan 35.
Aethanal vgl. Acetaldehyd.
Aethandial vgl. Glyoxal.
Aethandiol vgl. Aethylenglycol.
Aethandinitril vgl. Cyan.
Aethandisäure vgl. Oxalsäure.
Aethanol vgl. Alkohol.
Aethanolal vgl. Glycolaldehyd.
Aethanoxyäthan vgl. Aethyläther.
Aether vgl. Aethyläther.
Aethin vgl. Acetylen.
Aethoxalsaures Kalium 272, 286, **347**.
Aethoxalylchlorid 36, **272**, 287.
p-Aethoxy-p-oxyazobenzol **532**, 534.
Aethylacetessigester 180, **293**.
Aethyläther 38; absoluter **120**, 121, 290.
Aethylaldehyd vgl. Acetaldehyd.
Aethylalkohol, rein und wasserfrei **92**, 290.
Aethylamin 408, 409.
Aethylanilin 428.
Aethylbromid vgl. Bromäthyl.
Aethylcarbonat vgl. Diäthylcarbonat.
Aethylchlorid vgl. Chloräthyl.
Aethyldioxyazobenzol vgl. p-Aethoxy-p-oxyazobenzol.
Aethylenalkohol vgl. Aethylenglycol.
Aethylenbromid **38**, 106, 539.
Aethylenchlorhydrin **94**, 305.
Aethylenchlorid 106.
Aethylencyanid 539.
Aethylenglycol 94, **106**.
Aethylenjodid 40.
Aethylenoxyd 94.
Aethylidenphenylhydrazin 408, **494**.
Aethyljodid vgl. Jodäthyl.
Aethylnitrit 60.
Aethyloxalat vgl. Oxalsäureäthylester.
Aethyloxyd vgl. Aethyläther.

Aethylphenylnitrosamin 428.
Aethylschwefelsaures Kali 409.
Aethylstickstoffdichlorür 410.
Aethylwasserstoff vgl. Aethan.
Aetzlack RR vgl. p-Nitranilin-azo-β-naphtol.
Aldehyd vgl. Acetaldehyd.
Aldehydharz 127.
Aldol 134.
Alizarin 204.
Alizarinindigblau 505.
Alkohol vgl. Aethylalkohol.
Alkyldithiocarbaminsäuren, Aminsalze der 412.
Allylalkohol 44, 91, **94**, 98.
Allylalkoholbromid vgl. Dibrompropylalkohol.
Allylbromid vgl. Bromallyl.
Allyljodid vgl. Jodallyl.
α-Allyl-β-Naphtocinchoninsäure 135.
Ameisensäure 95, **206**, 281, 287, 330; wasserfrei 207; Rückstände 283; Pb-salz 207.
Ameisensäureäthylester **281**, 284.
Ameisensäurealdehyd vgl. Formaldehyd.
Ameisensäureallylester 283.
Ameisensäureglycerinester 95.
Ameisensäurephenylester 287.
Amidoacetal 472, **475**.
Amidoacetaldehyd (salzsaurer) **472**, 473, 476; Pt-salz 473.
Amidoazobenzol 529, **531**.
m-Amidobenzoësäure 219.
o-Amidobenzoylameisensäureanhydrid vgl. Isatin.
Amidocampher 476; salzsaurer 477.
5-Amido-2-chlorbenzaldehyd 144.
p-Amidodiäthylanilin 450.
p-Amidodimethylanilin 445; Sulfat 566.
Amidodimethylanilinmercaptan 567.
p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure 561, **566**.
Amidoessigester, salzsaurer 480.
Amidoguanidin 487; Chlorhydrat 488; Pt-salz 489; Nitrat **489**, 522.
2-Amido-1-naphtol 467.
1-Amido-2-naphtol 200, **468**.
1-Amido-4-naphtol 470; Hydrochlorat 199.
p-Amidophenetol **465**, 532, 535; Chlorhydrat 464, **466**.
m-Amidosalicylsäure, salzsaure 482.
Amidotetrazotsäure **501**, 521; Cu-salz 501.
o-Amidothiophenolsulfat 553.
Amphiverbindungen vgl. die betreffenden Verbindungen.
Amylalkohol 215.
Amylen, tertiäres 50.
-Amyljodid 589.
Amylnitrit 392, 397.
i-Amylquecksilber 589; Jodid 590.
Anaverbindungen vgl. die betreffenden Verbindungen.
α-Angelicalacton 255, **307**, 317.
β-Angelicalacton 255, 308, **309**.
Angelicasäure 213.
Anhydrocamphoronsäuremonoäthylester 243.
Anhydroformaldehydanilin 125, 126.
Anilidonaphtochinonanil 520.
Anilin 55, 58, 64, 109, 428, 434, 437, 444, 490, 497, 508, 519, 525, 531, 532, 534, 540, 565; Hydrochlorat 55, **415**, 419, 515, 519, 528.
Anilinschwarz 190.
Anthrachinon 93.
Anthrachinonmonosulfosaures Natrium 204.
Anthranilsäure 221.
Antifebrin vgl. Acetanilid.
Aurantia vgl. Hexanitrodiphenylamin.
Aureolin vgl. Primulin.
Aurintricarbonsäure 248.
Azelaïnsäure 239, **243**; Ca-salz 244.
Azobenzol 497.
Azorubin S 572.
o-Azotoluol 499.
Azoxybenzol 387.
Azoxystilbendisulfosaures Natron 581, 582.
Azulmsäure 537.

B.

Behenolsäure 227.
Benzalaceton 167.
Benzalangelicalacton 261.
Benzalazin 487.
Benzaldehyd 148, 167, 175, 176, 258, 260, 262, 265, 300, 341, 376, 486, 558.
β-Benzallävulinsäure 168, 255, **258**, 262.
δ-Benzallävulinsäure 259, **260**, 264, 399; Oxim 399.
Benzanilid **444**, 555.
Benzen-1-4-diol vgl. Hydrochinon.
Benzenylamidothiophenol 444, 552, **554**; Pt-salz, Au-salz 556.
Benzenyldiamidoaceton 474.
Benzidin **451**, 483, 585; Rückstände 454.
Benzidin-disazo-naphthionsäure-naphthionsäure vgl. Congoroth.
Benzil 176, **186**, 225; Osazon 187.
Benzilsäure 225; K-salz 187.
Benzlävoxim 259, 260.
Benzoësäure 91, 149, 172, 176, 215, 296, 369, 444, 553; entwässert 291; K-salz 541.
Benzoësäureäthylester **296**, 301.
Benzoësäuremethylester 91, **291**.

Benzoïn **175**, 185; -hydrazin 176.
Benzol 57, 61, 62, 171, 172, 256, 361, 363.
Benzolazoanilin vgl. Diazoamidobenzol.
Benzolsulfoäthylamid 410.
Benzolsulfodiäthylamid 417.
Benzolsulfodimethylamid 407.
Benzolsulfomethylamid 406.
Benzonitril 540.
Benzophenol vgl. Para-Oxybenzophenon.
Benzophenon **171**, 226.
Benzopurpurin 4 B 455.
Benzoylaceton 183; Na-salz 183; Cu-salz 184.
Benzoylanilid vgl. Benzanilid.
Benzoylbenzol vgl. Benzophenon.
Benzoylchlorid 172, 280.
Benzoylessigester 301; Rückstand von dessen Darstellung 325.
Benzoylhyperoxyd 280.
p-Benzoylphenol vgl. p-Oxybenzophenon.
β-Benzoylpropionsäure **256**, 321.
Benzylalkohol-o-carbonsäure, Na-salz 319.
β-Benzylangelicalacton 264.
Benzylanilin **433**, 554.
Benzylchlorid 434, 541.
Benzylcyanid **541**, 546.
Benzylcyanid-o-carbonsäure 241, 319, **544**.
Benzylcyanür vgl. Benzylcyanid.
Benzylidenaceton vgl. Benzalaceton.
β-Benzyllävulinsäure 262.
δ-Benzyllävulinsäure 264.
β-Benzylvalerolacton 263, 264.
δ-Benzylvalerolacton 265.
Bernsteinsäure 188, 270, 295, 315, 548; Na-salz 275.
Bernsteinsäureäthylester 271, **295**, 302.
Bernsteinsäureanhydrid 256, **270**, 315, 341, 435.
Bernsteinsäureimid vgl. Succinimid.
Bismuthum subgallicum vgl. Dermatol.
Bittermandelöl 364.
Blausäure 334, 537, 543.
Blutlaugensalz vgl. Ferrocyankalium.
Borneocamphen vgl. Camphen.
Borneocampher vgl. Borneol.
Borneol 85, **103**, **225**.
Bornylchlorid 81, **85**.
Brenzschleimsäure 212.
Brenztraubensäure **250**, 275.
Brenzweinsäure **232**, 251; Na-salz 552.
Bromacetal 128, **159**.
Bromacetaldehyd **128**, 130, 160.
Bromäthan vgl. Bromäthyl.
1-Brom-2-äthanal vgl. Bromacetaldehyd.
Bromäthyl **37**, 379, 403, 416, 428, 534.
Bromäthylenbromid 106.
Bromaldehyd vgl. Bromacetaldehyd.
Bromallyl **44**, 45, 46.
Brombenzen vgl. Brombenzol.
o-Brombenzoësäure 221.
Brombenzol **58**, 359.
α-Brom-i-buttersäureester 236.
Bromcamphersäure 339.
Bromcamphersäureanhydrid **278**, 338.
Bromessigsäurealdehyd vgl. Bromacetaldehyd.
Bromkohlenstoff vgl. Tetrabromkohlenstoff.
Brommethan vgl. Brommethyl.
Brommethyl 27.
o-Bromnitrobenzol 360.
p-Bromnitrobenzol 359.
Bromoform 29.
3-Brom-1-propen vgl. Bromallyl.
Butandion vgl. Diacetyl.
Butandiondisäurediäthylester vgl. Dioxobernsteinsäurediäthylester.
Butanimid vgl. Succinimid.
2-Buten-4-al vgl. Crotonaldehyd.
i-Buttersäure 100.
Butylalkohol, tertiärer, 49, 50, **99**.
Butylen, i- oder γ-, **49**, 99; Rückstände 88.
ψ-Butylen 50.
Butyrolacton 94, 305.

C.

Camphansäure 245, 280, **338**.
Camphen 81.
Campher 104, 223, 241, 244, 397.
Camphercamphen vgl. Camphen.
Campherchinon **201**, 225.
Campherphoron 198.
Camphersäure 202, **244**, 277, 278; Ca-salze 198, 244; Rückstände 241.
Camphersäureanhydrid 225, 245, **277**.
Camphersäureimid 399.
Camphocarbonsäure 223.
Camphol vgl. Borneol.
Campholacton 339.
Camphoronsäure **241**, 245; Salze m. Ba, NH_4, Mono-, Di-, Triäthylester 243.
Camphren vgl. Campherphoron.
i-Caprolacton **313**, 335.
Carbamid vgl. Harnstoff.
o-Carbolactonphenylglycerinsäure **335**, 337.
o-Carbolactonphenyl-α-oxyacrylsäure vgl. o-Cumarincarbonsäure.
Carbonylchlorid vgl. Chlorkohlenoxyd.
Carbostyril 514.
i-Carbostyrilcarbonsäure 337, 512, **516**.
Carnolin vgl. Primulin.
Chinhydron 190.
Chinizarin 110.

Chinaldin 510, **515**, 518; Pikrat, Dichromat 516.
Chinolin **508**, 514; Sulfat, Chloroplatinat 509, Dichromat 510; rohes Chinolin aus Theer 509, 510.
i-Chinolin **510**, 513, 516; Pikrat 512.
Chinolingelb 516, **518**.
Chinolinsäure 505.
Chinolinsäureanhydrid 506.
Chinon 109, 110, **190**.
Chinonchlorimid 169.
Chinondichlordiimid 564.
Chinondiimid 563, 564.
Chinondioxim 110, 190.
Chinophtalon vgl. Chinolingelb.
Chinontetrahydrür vgl. p-Diketohexamethylen.
Chloracetal 155, **157**, 475.
Chloracetaldehyd **128**, 153, 157; polymerer krystallisirter 128, **155**; Alkoholverbindungen vgl. Chloraldehydalkoholat.
Chloracetaldehydhydrat 153.
Chloraceton **162**, 165.
o-Chloracet-p-toluid **426**, 442.
p-Chloracet-o-toluid 427, **441**.
Chloräthan vgl. Chloräthyl.
1-Chlor-2-äthanal vgl. Chloracetaldehyd.
2-Chloräthanol vgl. Aethylenchlorhydrin.
Chloräthyl **35**, 272, 273, 287.
2-Chlor-äthylalkohol vgl. Aethylenchlorhydrin.
Chloraldehyd vgl. Chloracetaldehyd.
Chloraldehydalkoholat **152**, 156.
Chlorameisensäureester 268.
Chloranil 194.
o-Chloranilin 503.
p-Chloranilin 503.
o-Chlorbenzalchlorid **76**, 137.
p-Chlorbenzalchlorid **77**, 140.
o-Chlorbenzaldehyd **137**, 160, 161, 218, 375, 387.
m-Chlorbenzaldehyd **139**, 388, 390.
p-Chlorbenzaldehyd 78, **140**, 374, 390, 391; Rückstände 220.
p-Chlorbenzoat des p-Chlorbenzaldehyds 141.
o-Chlorbenzaldoxim 138, **387**; HCl-salz 387.
m-Chlor-α-benzaldoxim 140, **388**, 389.
m-Chlor-β-benzaldoxim 389.
p-Chlor-α-benzaldoxim 390, 391.
p-Chlor-β-benzaldoxim 391.
Chlorbenzen vgl. Chlorbenzol.
o-Chlorbenzoësäure 139, **217**.
m-Chlorbenzoësäure 72, **219**.
p-Chlorbenzoësäure 141, **220**; Verbindung mit p-Chlorbenzaldehyd **141**.
Chlorbenzol 54.
o-Chlorbenzylchlorid 138.
p-Chlorbenzylchlorid 140.
Chloressigsäure 231, 289, 355, 478, 524, 550.
Chloressigsäurealdehyd vgl. Monochloracetaldehyd.
Chlorkohlenoxyd 171, **266**, 303.
Chlormethan vgl. Chlormethyl.
Chlormethyl 26.
2-Chlor-4-methyl-1-anilin vgl. o-Chlor-p-toluidin.
4-Chlor-2-methyl-benzoësäure vgl. p-Chlor-o-tolylsäure.
Chlormethylbenzol, o- und p-, vgl. Chlortoluol.
1-Chlornaphtalen vgl. α-Chlornaphtalin.
α-Chlornaphtalin 82.
p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd vgl. 4-Chlor-3-nitrobenzaldehyd.
4-Chlor-3-nitrobenzaldehyd 367, **374**, 378.
2-Chlor-5-nitro-1-benzaldehyd 139, 143, **375**.
2-Chlor-5-nitrobenzoësäure 376.
Chloroform 66, 165, 290.
α-Chloroxyisochinolin 513.
4-Chlor-1-2-phtalsäure 84, 227.
Chlorpikrin 357, 405.
Chlorpropanon vgl. Chloraceton.
m-Chlor-p-toluidin vgl. o-Chlor-p-toluidin.
o-Chlor-p-toluidin 71. **425**.
p-Chlor-o-toluidin **427**, 543.
p-Chlor-o-tolunitril 226, **543**.
o-Chlortoluol **69**, 76, 217.
m-Chlortoluol **71**.
p-Chlortoluol **72**, 77.
p-Chlor-o-tolylsäure 226.
Chrysamin G 482.
Chrysophenin 466.
Cinnamylmethylketon vgl. Benzalaceton.
Citraconsäure 274.
Citraconsäureanhydrid 274.
Citral vgl. Geranial.
Citronensäure 232, 251, 274, 298.
Congoroth 585.
Crotonaldehyd **134**, 330, 331.
α-Crotonaldehyd vgl. Crotonaldehyd.
Crotonsäure 135.
α-Crotonyl-β-Naphtocinchoninsäure 137.
Cumalanilidsäuremethylester 331.
Cumalinsäure 329.
Cumalinsäuremethylester 331.
i-Cumarincarbonsäure **337**, 516.
Curcumin S vgl. Azoxystilbendisulfosaures Natron.
Cyan 536.
Cyanamid 500.
Cyanessigsäure 231.
Cyankalium 175, 231, 331, 536, 539, 541, 543, 544, 545.

4-Cyan-1-methylbenzen vgl. p-Tolunitril.
Cyanphenylbrenztraubensäure 546.
Cyansaures Kalium 457, 464, **537**.
ω-Cyantoluol vgl. Benzylcyanid.
Cyanvalerolacton 332.
Cyanwasserstoff vgl. Blausäure.
Cycloheptanon vgl. Suberon.
Cyclohexan-1-3-dion vgl. Dihydroresorcin.
Cyclohexan-1-4-dion vgl. p-Diketohexamethylen.
Cyclohexanon vgl. Ketohexamethylen.
Cyclohexen-1-ol-3-on vgl. Dihydroresorcin.
Cyclopropan vgl. Trimethylen.
Cyclopentanon vgl. Adipinketon.

D.

Dehydrobenzoylessigsäure 301, **325**.
Dehydrothiotoluidin **556**, 559, 560.
Dermatol 349.
Diacetalamin 475.
Diacetanilid **442**.
Diacetyl 178.
p-Diäthoxyazobenzol 532, **534**.
Diäthylamin **413**, 416, 431.
Diäthylanilin 414, 430.
Diäthylcarbinol 167.
Diäthylcarbonat 304.
Diäthyldioxyazobenzol 466.
Diäthylketon **166**, 269.
α-Diäthyl-p-phenylendiamin vgl. p-Amidodiäthylanilin.
Diallyl **53**, 62.
Diallylen vgl. Dipropargyl.
Diallyltetrabromid 51, **62**.
Diamid vgl. Hydrazin.
Diamidoaceton 473.
o-Diamidodiphensäure 484; Platinsalz 485.
1-8-Diamidonaphtalin 115.
Diamidostilbendisulfosäure 582, 584; Na-salz 466.
Diamidostilbendisulfosäuredisazo-β-naphtylamin-β-naphtylamin (hessisch Purpur N) 449.
Diazoamidobenzol 528, 531.
Diazobenzol 55, 526, **528**; Na-verbindung (Umlagerung, Oxydation) 526; Sulfat 64.
Diazobenzolanilid vgl. Diazoamidobenzol.
Diazobenzolimid 491, 494, **502**.
Diazobenzolkupferchlorür 55.
Diazobenzolsäure 525; Salze m. K., Phenylhydrazin 526.
Diazobenzolsulfonsaures Natrium 490, 492.
Diazobenzol-p-sulfosäure **562**, 565.
Diazoessigester 486, **524**.
Diazoguanidinnitrat 490, 500, 501, **522**.
1-4-Diazonaphtalinsulfosäure 115, 169, **570**, 572.
2-6-Diazonaphtalinsulfosäure (Amphi-) 84, **527**.
Diazonaphthionsäure vgl. 1-4-Diazonaphtalinsulfosäure.
Diazotetrazotsaures Natrium 521.
Diazotirte Sulfanilsäure vgl. Diazobenzol-p-sulfosäure.
Dibenzamidodioxytetrol (Na-verb.) 474.
Dibenzyl 176.
1-2-Dibromäthan vgl. Aethylenbromid.
1-2-Dibrom-4-anilin 60, **417**.
Dibrombenzen, 1-2- und 1-4-, vgl. Dibrombenzol, o- und p-.
o-Dibrombenzol 60.
p-Dibrombenzol 60.
Dibromdiallyl 51, 63.
i-Dibromhexan vgl. Tetramethyläthylenbromid.
2-3-Dibrom-1-hydroxypropan vgl. Dibrompropylalkohol.
Dibrommethan vgl. Methylenbromid.
1-2-Dibrom-4-nitrobenzol **360**, 417.
1-3-Dibrompropan vgl. Trimethylenbromid.
2-3-Dibrom-1-propanol vgl. Dibrompropylalkohol.
2-3-Dibrompropansäure vgl. α-β-Dibrompropionsäure.
α-β-Dibrompropionsäure 210.
Dibrompropylalkohol **97**, 210.
Dibromvaleraldehyd 137.
Dibromvalerolacton 309.
Dichloracetal 159.
s-Dichloraceton 163.
1-2-Dichloräthanoxyäthan vgl. Dichloräther.
Dichloräther **121**, 152, 157.
Dichloräthylamin vgl. Aethylstickstoffdichlorür.
2-4-Dichlorbenzalchlorid 75.
3-4-Dichlorbenzalchlorid 145.
2-4-Dichlorbenzaldehyd 75, **141**.
2-5-Dichlorbenzaldehyd 143.
3-4-Dichlorbenzaldehyd 145.
2-4-Dichlorbenzaldoxim 143; salzsaures 143.
3-4-Dichlorbenzaldoxim, α- und β-, 146; α-, salzsaures 146.
2-4-Dichlorbenzoësäure 75.
2-5-Dichlorbenzoësäure 144.
3-4-Dichlorbenzoësäure 76.
Dichlor-i-chinolin, Py-1-3, 511, 512.
Dichlorglycolsäurediäthylester 36, 273, **286**.
s-Dichlorhydrin **96**, 163.
1-3-Dichlor-2-hydroxypropan vgl. s-Dichlorhydrin.

o-p-Dichlormethylbenzol vgl. 2-4-Dichlortoluol.
m-p-Dichlormethylbenzol vgl. 3-4-Dichlortoluol.
Dichlornaphtalen vgl. Dichlornaphtalin.
Dichlornaphtalin, 2-6, (Amphi-) 83.
Dichlornaphtaline, isomere (Schmp.) 85.
Dichlornaphtochinon 84.
2-5-Dichlor-6-nitrobenzaldehyd 145.
1-3-Dichlor-2-propanol vgl. s-Dichlorhydrin.
1-3-Dichlorpropanon vgl. s-Dichloraceton.
s-Dichlor-i-propylalkohol vgl. s-Dichlorhydrin.
2-4-Dichlortoluol **73**, 142.
3-4-Dichlortoluol **75**, 145.
Dihydrazin der Stilbendisulfosäure 583.
Dihydronaphtalin **79**, 105.
Dihydroresorcin 110; Dioxim 111.
2-3-Dihydroxy-2-3-dimethylbutan vgl. Pinacon.
1-2-Dijodäthan vgl. Aethylenjodid.
Dijodmethan vgl. Methylenjodid.
Dijodoform vgl. Perjodäthylen.
Diketobernsteinsäureester vgl. Dioxobernsteinsäurediäthylester.
p-Diketohexamethylen 190.
Dimethyl vgl. Aethan.
α-β-Dimethylacroleïn vgl. Tiglinaldehyd.
α-Dimethyläthylen vgl. i-Butylen.
Dimethyläthylpyrazin 504.
Dimethylamidoazobenzolsulfosaures Natrium (Helianthin) 447.
Dimethylamin **406**, 430.
Dimethylanilin 420, 429; salzsaures 561.
2-3-Dimethylbutan-2-3-diol vgl. Pinacon.
2-3-Dimethyl-2-buten vgl. Tetramethyläthylen.
Dimethyldiazin vgl. Dimethylpyrazin.
2-3-Dimethyl-2-3-Dibrombuten vgl. Tetramethyläthylenbromid.
s-Dimethylglutarsäure (α-α-) 236.
Dimethylmaleïnsäureanhydrid vgl. Pyrocinchonsäureanhydrid.
2-6-Dimethylocto-4-6-dien-8-ol vgl. Geraniol.
2-Dimethylolpropan-1-3-diol vgl. Penta-Erythrit.
Dimethyloxeton **319**, 324, 340; BrH-verbindung 320.
Dimethyloxetoncarbonsäure vgl. Divalonsäure.
Dimethyl-p-phenylendiamin 561.
Dimethylpyrazin 504.
2-6-Dimethylundeka-4-6-8-trien-10-on vgl. Ionon.
Dinaphtyl-β-Dichinon 468.
Dinitril der Diphenylketipinsäure 324.
Dinitroäthan 167.
o-Dinitrobenzol 362.
m-Dinitrobenzol 361.
p-Dinitrobenzol 362.
Dinitronaphtol 573.
DinitrostilbendisulfosauresNatrium 581.
Dioxobernsteinsäurediäthylester 292.
p-Dioxybenzol vgl. Hydrochinon.
Dioxydiketotetrahydronaphtalin 336.
β-Dioxydinaphtylmethan 117.
Dioxydiphenylmethandicarbonsäure 247, 248.
1-2-Dioxynaphtalin 201.
1-4-Dioxynaphtalin 200.
1-8-Dioxynaphtalin 113.
Dioxythiophen 549.
2-5-Dioxytoluol vgl. Toluhydrochinon.
Dioxyweinsaures Natrium 292.
Dipenten 80.
Diphenyl 86, 172.
1-2-Diphenyläthandion vgl. Benzil.
Diphenylamin 431, 432, 497.
p-Diphenylbenzol 172.
4-Diphenylbutan-2-3-dion-1-4-dinitril vgl. Dinitril der Diphenylketipinsäure.
α-Diphenyldiamid vgl. Diphenylhydrazin.
Diphenylessigsäure 226.
Diphenylglycolsäure 225.
Diphenylhydrazin 432, 497; schwefelsaures 498.
Diphenylin 452, 454.
Diphenylketipinsäuredinitril 546.
Diphenylmethan 89.
Diphenylnitrosamin 497.
Diphtalyl 318.
p-Dipikrylamin vgl. Hexanitrodiphenylamin.
Dipropargyl 51, 63; Tetrajodid 52.
Disulfitverbindungen von Aldehyden und Ketonen vgl. Natriumdisulfitverbind.
Ditetryl vgl. i-Butylen.
Dithiocarbaminsaures Ammoniak 412.
Divalerolacton vgl. Divalolacton.
Divalolacton 312, 323, 340.
Divalonsäure 312, 319, **339**; Ag-salz 340.
Dulcin 464.

E.

Eisessig vgl. Essigsäure.
Elaylbromür vgl. Aethylenbromid.
Elayljodür vgl. Aethylenjodid.
Erucasäure 228; Dibromid 227, 228.
Essigäther 93, 184, 284, 290, 300, 350.
Essigester des β-Dioxydinaphtylmethans 118.
Essigsäure 79, 100, 170, 209 (Schmp., Sdp., Prüfg.), 317, 437, 438, 440, 441, 442, 488; absolut wasserfrei 208; K-salz, Na-salz vgl. Natriumacetat, Kaliumacetat.

Essigsäureäthylester vgl. Essigäther.
Essigsäurealdehyd vgl. Acetaldehyd.
Essigsäureanhydrid 160, 275, 277, 316, 481.

F.

Ferrocyankalium 537.
Flavanilin 437.
Fluorbenzoësäure 69.
p-Fluormethylbenzol vgl. Fluortoluol.
Fluortoluol, p-, 68.
Formaldehyd 108, 117, **123**, 151, 248; wasserfrei 124.
Formen vgl. Methan.
Formylessigester vgl. β-Oxyacrylsäureäthylester.
Formylglutaconsäureanhydrid vgl. Cumalinsäure.
Fumarsäure 269.
Furancarbonsäure vgl. Brenzschleimsäure.
Furfurol 212.

G.

Gährungspropylalkohol 132.
Gallussäure 349.
Gambin R u. Y vgl. 2-1- u. 1-2-Nitrosonaphtol.
Gelbes Blutlaugensalz vgl. Ferrocyankalium.
Geranial **149**, 173.
Geraniol **102**, 150.
Geraniumaldehyd vgl. Geranial.
Geraniumöl 102.
Glutaconsäure 234.
Glutarsäure 188, 234.
Glycerin 95, 96, 131, 206, 504, 508.
Glycinester vgl. Amidoessigester.
Glycocoll **478**, 480, 481; Cu-verb. 478; Aethylester 480; vgl. a. Amidoessigester.
Glycolacetal 130, **155**.
Glycolaldehyd **129**, 155.
Glycolchlorhydrin vgl. Aethylenchlorhydrin.
Glycolsäure 479.
Glyoxal 176.
Glyoxalphenylosazon 130.
Glyoxylsäure 487.
Grubengas vgl. Methan.
Guajol vgl. Tiglinaldehyd.
Guanidin, Carbonat 463; Rhodanat 460, 461, 463.

H.

Halbaldehyd der Malonsäure 330.
Harnstoff 358, **457**, 537; Nitrat 357, 458; Oxalat 458.
Heptamethylenketon vgl. Suberon.
Heptan, n-, 243.
Heptandisäure vgl. Pimelinsäure.
Heptan-4-ondisäure vgl. Acetondiessigsäure.
Hessisch Purpur N 449.
Hexabrombenzen vgl. Perbrombenzol.
Hexabrombenzol vgl. Perbrombenzol.
Hexachlorbenzen vgl. Perchlorbenzol.
Hexachlorbenzol vgl. Perchlorbenzol.
1-5-Hexadien vgl. Diallyl.
1-5-Hexadiin vgl. Dipropargyl.
Hexahydrobenzoësäure 215.
Hexamethylenamin 126.
Hexamethylencarbonsäure vgl. Hexahydrobenzoësäure.
Hexanitrodiphenylamin 432, NH_4-salz 433.
Hippuroflavin 517.
Hippursäure 484; Aethylester 474, **484**, 517.
Holzgeist vgl. Methylalkohol; salzsaurer vgl. Chlormethyl.
Holzöl (Holzgeiströckstände) 187.
Homo-o-phtalimid **439**, 511, 512; K-salz 440.
Homo-o-phtalsäure **241**, 439, 545.
Hydrazin 487, 525.
Hydrazinessigsäure 487.
Hydrazinhydrat 488.
Hydrazinsulfat 486.
o-Hydrazobenzoësäure 485.
Hydrazobenzol 452, **495**.
Hydrazonbrenztraubensäure 251.
o-Hydrazotoluol 455, **498**.
Hydrochelidonsäure vgl. Acetondiessigsäure.
Hydrochinon 109.
Hydrodiphtallactonsäure 318.
Hydrodiphtalyl 318.
Hydroxylamin 356, 381; salzsaures 169, 382, 387, 388, 390, 399.
2-Hydroxymethylpropan vgl. Butylalkohol (tertiär).
1-Hydroxy-propylen vgl. Allylalkohol.

I und J.

Jaune soleil vgl. Azoxystilbendisulfosaures Natron.
Imidooxynaphtalin 468.
Indigo 507.
Jodäthan vgl. Jodäthyl.
Jodäthyl 35, **39**, 293.
Jodallyl **47**, 53.
Jodbenzen vgl. Jodbenzol.
Jodbenzol **64**, 66, 353.
Jodbenzoldichlorid vgl. Phenyljodidchlorid.
Jodbor 33.
Jodkohlenstoff vgl. Tetrajodkohlenstoff.

Jodmethyl 299, 588.
Jodobenzol 352.
Jodoform 31.
Jodosobenzol 352, 353; Acetat 354; Hydrochlorat vgl. Phenyljodidchlorid.
1-Jodpropan vgl. n-Propyljodid.
3-Jod-1-propen vgl. Jodallyl.
n-Jodpropyl vgl. n-Propyljodid.
Jodpropylen vgl. Jodallyl.
Ionon 174.
ψ-Ionon 173.
Isatin 507.
Isatinsaures Kalium 507.
Isatinsäurelactim vgl. Isatin.
Isoverbindungen vgl. die betr. Verbb.
Isuvitinsäure vgl. Homophtalsäure.
Itaconsäureanhydrid 274.
Juglonreaction 115.
Julin's Chlorkohlenstoff vgl. Perchlorbenzol.

K.

Kaisergelb vgl. Hexanitrodiphenylamin.
Kaliumacetat 347, 367.
Kaliumcyanat vgl. cyansaures Kalium.
Kamillenöl, römisches 213.
Kartoffelstärke 254.
Ketin vgl. Dimethylpyrazin.
Ketohexamethylen 192.
Ketonaphtol 168.
Ketopentamethen vgl. Adipinketon.
Ketopenten vgl. Adipinketon.
Kleesäure vgl. Oxalsäure.
Klume vgl. Acetylen.
Kohlenoxyd 251, 329.
Kohlensaurer Phenylester 268.
Kohlenstoffbaryum **34**, 41.
Kohlenstofftetrajodid vgl. Tetrajodkohlenstoff.
Korksäure 239; Ca-salz 196; NH_4-salz 240; Rückstände 243.
o-Kresol 70.
p-Kresol 100.
Kupferacetondicarbonester 299.
Kupfercyanür 536.
Kupfermethylaceton dicarbonsäureester 300.
Kupferoxalessigester 295.

L.

δ-Lacton der o-Carbophenylglycerinsäure vgl. o-Carbolactonphenylglycerinsäure.
δ-Lacton der o-Phenylglycerincarbonsäure vgl. o-Carbolactonphenylglycerinsäure.
Lacton der Phenyl-α-oxyacryl-o-carbonsäure vgl. o-Cumarincarbonsäure.
Lävulinsäure **254**, 258, 307, 311, 316, 331.
Laurineencampher vgl. Campher.
Lauronolsäure 339.
Lepargylsäure vgl. Azelaïnsäure.
Leukomethylenblau 561.

M.

Maïs vgl. Azoxystilbendisulfosaures Natron.
Maleïnsäure 270.
Maleïnsäureanhydrid 269.
Malonsäure 231; Ca-salz 231; Ag-salz 232.
Malonsäurediäthylester **289**, 304; Na-verb. 290.
Mandarin vgl. β-Naphtolorange.
Mellon 463.
Mesitylen 78.
Mesitylensäure 79.
Metaldehyd 154.
Methacrylsäureester 237.
Methan 25.
Methanal vgl. Formaldehyd.
Methanol vgl. Methylalkohol.
Methanoxymethan vgl. Methyläther.
Methansäure vgl. Ameisensäure.
Methenbromid vgl. Methylenbromid.
Methenjodid vgl. Methylenjodid.
Methinbromid vgl. Bromoform.
p-Methoxy-m-nitrobenzaldehyd 378.
Methylacetessigester 178, 214, **288**.
Methylacetondicarbonsäureester 299.
Methyläther 119; Hydrochlorat 120.
Methylalkohol 119, 123, 283, 291; chemisch rein 91.
Methylamin 358, **405**, 479.
Methylanilin 419.
Methylbenzaldehyd vgl. Tolylaldehyd.
1-Methylbenzen-2-5-diol vgl. Toluhydrochinon.
p-Methylbenzonitril vgl. p-Tolunitril.
Methylbernsteinsäure vgl. Brenzweinsäure.
Methylbromid vgl. Brommethyl.
Methylbutandisäure vgl. Brenzweinsäure.
2-Methyl-2-buten vgl. Amylen.
3-Methyl-2-buten-4-al vgl. Tiglinaldehyd.
2-Methyl-2-butensäure vgl. Tiglinsäure.
1-Methyl-2-chlorbenzen vgl. o-Chlortoluol.
1-Methyl-3-chlorbenzen vgl. m-Chlortoluol.
1-Methyl-4-chlorbenzen vgl. p-Chlortoluol.
Methylchlorid vgl. Chlormethyl.
α-Methylcrotonsäure vgl. Tiglinsäure.
Methyldichlorbenzen vgl. Dichlortoluol.

Methylenblau **560**, 567.
Methylenbromid 28.
Methylendiresorcin vgl. Tetraoxydiphenylmethan.
Methylendisalicylsäure vgl. Dioxydiphenylmethandicarbonsäure.
Methylenjodid 28, **31**.
1-Methyl-4-fluorbenzen vgl. p-Fluortoluol.
α-Methylglutarsäure 198, **235**; Ag-salz 235.
Methylmalonsäureester, Na-verb. 236.
Methylnitrat 356.
Methylnitrolsäure 356.
Methyloxalat 283.
α-Methyl-β-Oxybuttersäure 214.
Methyloxyd vgl. Methyläther.
Methyl-γ-oxyglutarsaures Baryum 332.
2-Methyl-2-propanol vgl. Butylalkohol (tertiär).
2-Methyl-propen vgl. i-Butylen.
Methylpropylen vgl. i-Butylen.
Methylpyrazincarbonsäure 505.
Methylquecksilber 588.
Methylquecksilberjodid 589.
Methylthiophen 68.
β-Methylthiophen 551.
Methylviolett 121.
Methylwasserstoff vgl. Methan.
Monoverbindungen vgl. d. betr. Verbb.

N.

Naphtalendiol vgl. Dioxynaphtalin.
Naphtalin 556.
α-Naphtalinsulfochlorid **567**, 575.
β-Naphtalinsulfochlorid **569**, 577.
α-Naphtalinsulfosäure 569; Na-salz 568.
β-Naphtalinsulfosäure 570; Na-salz 569.
Naphtalsäure 246.
Naphtalsäureanhydrid 203, 247.
Naphtalsäureimid 247.
1-8-Naphtendiol vgl. 1-8-Dioxynaphtalin.
Naphthionsalz vgl. bei Naphthionsäure, Na-salz.
Naphthionsäure 574; Na-salz 570, 572, 585.
Naphtidin 455.
α-Naphtochinon **199**, 471, 573.
β-Naphtochinon **200**, 335, 469.
α-Naphtochinonoxim vgl. 4-Nitroso-1-Naphtol.
β-Naphtochinon-β-oxim vgl. 2-Nitroso-1-Naphtol.
β-Naphtocinchoninsäurederivat des Geranials 150.
α-Naphtol 170, 222, 342, 393.
β-Naphtol 117, 396, 533.
α-Naphtolorange (Orange I) 470.
β-Naphtolorange 468.
1-4-Naphtolsulfosäure(α-α-; Nevile-Winther) 571; Na-salz 572.
2-6-Naphtolsulfosäure (Amphi-) 528.
Naphtsulton 114.
α-Naphtylamin 82, 455, 574.
β-Naphtylamin 534.
Naphtylamindisulfosäure 574.
1-Naphtylamin-2-sulfosäure (Landshoff und Meyer) 573, 574.
2-6-Naphtylaminsulfosäure (Amphi-) 527.
1-2-Naphtylendiamin **448**, 534; Sulfat 450.
Naphtylendiphenyldithioharnstoff 450.
Naphtylhydrazinsulfosäure 571.
Natriumacetat 258.
Natriumäthylat 302, **344**, 346.
Natriumalkoholat vgl. Natriumäthylat.
Natriumdisulfitverbindung des Benzalacetons 168.
Natriumdisulfitverbindung des p-Chlorbenzaldehyds 138.
Natriumdisulfitverbindung des Crotonaldehyds 135.
Natriumdisulfitverbindung des Geranials 150.
Natriumdisulfitverbindung des p-Nitrobenzaldehyds 366.
Natriumdisulfitverbindung des Tiglinaldehyds 137.
Natriumdisulfitverbindung des m-Tolylaldehyds 147.
Natriumdisulfitverbindung des Zimmtaldehyds 149.
Natriummethylat 381.
Natriumverbindungen der Ester und Säuren vgl. die betr. Verbindungen.
Nicotinsäure 506.
p-Nitranilin 385, **418**, 439, 533.
p-Nitranilin-azo-β-naphtol 386, **533**.
p-Nitranilinroth vgl. p-Nitranilin-azo-β-naphtol.
p-Nitroacetanilid 418, **438**.
p-Nitroamidobenzol vgl. p-Nitranilin.
m-Nitrobenzalchlorid 422.
o-Nitrobenzaldehyd **363**, 365.
m-Nitrobenzaldehyd 139, **364**, 422.
p-Nitrobenzaldehyd 365.
o-Nitrobenzoësäure **368**, 485.
m-Nitrobenzoësäure 369.
p-Nitrobenzoësäure 366.
Nitrobenzol **362**, 386, 495, 508.
o-Nitrobenzylalkohol 372, 374.
o-Nitrobenzylchlorid 372, 373.
p-Nitrobrombenzol 360.
Nitrocarbol vgl. Nitromethan.
Nitrochlorverbb. vgl. Chlornitroverbb.
Nitroguanidin 459, **460**, 488, 489; Nitrat 461.
Nitromethan **355**, 376; Na-verbindung 356.

Nitronaphtalin 519.
1-Nitronaphtalin-5-sulfochlorid 576, **580**.
1-Nitronaphtalin-7-sulfochlorid (ϑ-) 577.
1-Nitronaphtalin-8-sulfochlorid 575.
1-Nitronaphtalin-5-sulfosäure, Amid 580, Ester m. Methyl, Aethyl 581.
1-Nitronaphtalin-6-sulfosäure (β-), Ammoniumsalz 578.
1-Nitronaphtalin-7-sulfosäure 578.
1-8-Nitronaphtalinsulfosäure, Ester m. Methyl, Aethyl 577, Amid 576.
3-Nitro-2-oxybenzol-1-carbonsäure 371.
p-Nitrophenetol 379.
p-Nitrophenolnatrium 379.
p-Nitrophenylnitrosaminnatrium 385, 386.
Nitrosalicylsäure 371.
Nitrosaminroth der Badischen Anilin- und Sodafabrik vgl. p-Nitrophenylnitrosaminnatrium.
Nitrosoacetophenon 392.
i-Nitrosocampher 201, **397**, 476.
p-Nitrosodiäthylanilin **430**, 451; Chlorhydrat 413.
p-Nitrosodimethylanilin 429; Chlorhydrat 406, 445, 446.
Nitrosodiphenylamin 431.
Nitrosoguanidin 458, Ni-salz 460.
Nitrosomethyläthylketon 178.
1-Nitroso-2-naphtol 395; Na-salz (Gambin Y) 469.
2-Nitroso-1-naphtol 393; Na-salz (Gambin R) 467.
4-Nitroso-1-naphtol 393, 394.
p-Nitrosophenol 190, **383**, 407, 413, 430, 431.
Nitrosophenylhydrazin vgl. Phenylnitrosohydrazin.
ω-Nitrostyrol vgl. Phenylnitroäthylen.
o-Nitrotoluol 368, 373, 498.
p-Nitrotoluol 366.
4-Nitro-1-toluol-2-sulfosaures Natron 581.
o-Nitrozimmtsäure 363.
p-Nitrozimmtsäuremethylester 365.
Nonandisäure vgl. Azelaïnsäure.
Normalverbindungen vgl. die betr. Verbindungen.

O.

Octandisäure vgl. Korksäure.
Orange I und II vgl. Naphtolorange, α- und β-.
Orthoameisensäureäthylester 290.
Oxalaldehyd vgl. Glyoxal.
Oxalessigsäurediäthylester 294; Na-verbindung 294, **350**.
Oxalsäure (krystallisirt) 51, 95, 206, **230**, 231, 286, 537, 551; wasserfrei 49, 128, 155, 156, **229**, 283, 285.
Oxalsäureäthylester 50, 156, 157, 272, **285**, 347, 350, 546.
Oxalsäurenitril vgl. Cyan.
β-Oxyacrylsäureäthylester 284.
Oxyäthylacetessigester 305.
m-Oxyanthrachinon 204.
Oxyazofarbstoffe 563.
Oxyazotetrazolnatrium 522.
p-Oxybenzoësäure 101.
p-Oxybenzophenon 172.
γ-Oxybuttersäure, Salze mit Na u. a. m. 306, 307.
Oxycamphersäure 339.
Oxy-i-capronsäure (Salze) 314.
Oxycellulose 561.
Py-2-Oxychinolin vgl. Carbostyril.
α-Oxychinolin vgl. Carbostyril.
Oxycyancarbonsäure 332.
Oxyessigsäurealdehyd vgl. Glycolaldehyd.
β-Oxyglutarsäure 233, Cu-salz, Hydrazid 234.
p-Oxymethylbenzol vgl. p-Kresol.
Oxymethylenaceton (Acetessigaldehyd) 178; Na-salz 178, 185, **346**; Cu-salz 346.
o-Oxymethylenbenzoësäureanhydrid vgl. Phtalid.
Oxymethylglutarsäure 332.
Oxynicotinsäure 331.
p-Oxy-m-nitrobenzaldehyd 367.
p-Oxytoluol vgl. p-Kresol.
γ-Oxyvaleriansaures Natrium 312.

P.

Paraldehyd 108, 126, 154, 494, 495, 515.
Paraverbindungen vgl. die betr. Verbindungen.
Patentblau 414.
Pentachloraceton 165.
Pentachlorpropanon vgl. Pentachloraceton.
Penta-Erythrit 107; Tetraacetat 109.
Pental vgl. Amylen.
Pentan-2-3-dion vgl. Acetonpropionyl.
Pentan-2-4-dion vgl. Acetylaceton.
Pentan-3-on vgl. Diäthylketon.
Pentan-3-ondisäure vgl. Acetondicarbonsäure.
Pentan-4-onsäure vgl. Lävulinsäure.
Pentantetracarbonsäureäthylester 304.
Perbrombenzol 61.
Perbrommethan vgl. Tetrabromkohlenstoff.
Perchlorbenzol **57**, 195.
Perjodäthylen 41.
Perjodmethan vgl. Tetrajodkohlenstoff.
Periverbindungen vgl. die betreffenden Verbindungen.
Phenacetin 465.

p-Phenetolcarbamid vgl. Dulcin.
p-Phenetolharnstoff vgl. Dulcin.
Phenol 105, 172, 287, 303, 326, 384, 532.
Phenolphtaleïn 326; Na-salz 327.
Phenylacrylaldehyd vgl. Zimmtaldehyd.
Phenyläthannitril vgl. Benzylcyanid.
Phenylazo-β-naphtylamin 448, **534**.
Phenylbenzylamin vgl. Benzylanilin.
Phenylbrombuttersäure 322.
Phenylbromid vgl. Brombenzol.
1-Phenyl-2-buten-3-on vgl. Benzylaceton.
Phenylbutyrolacton 258, **320**, 342.
Phenylcarbonat 303.
Phenylchlorid vgl. Chlorbenzol.
Phenyl-i-crotonsäure **222**, 322, 341, 342.
Phenylcyanid vgl. Benzonitril.
Phenylenbromid, o- und p-, vgl. Dibrombenzol, o- und p-.
p-Phenylendiamin 194, 532; HCl-salz 563.
p-Phenylendiaminsulfosäure 563.
Phenylendiazosulfid 552; Pt-salz, Hg-salz 554.
Phenylessig-o-carbonsäure vgl. Homophtalsäure.
Phenylformiat vgl. Ameisensäurephenylester.
Phenylhydrazin **490**, 494, 495, 502; HCl-salz **492**, 493, 502.
Phenylhydrazinlävulinsäure 255.
Phenylhydrazinsulfonsaures Natrium 491.
Phenylhydrazon des Lävulinsäurephenylhydrazids 317.
Phenylhydrazon des i-Nitrosocamphers 398.
Phenylhydroxylamin 386.
Phenyljodid vgl. Jodbenzol.
Phenyljodidchlorid 65, **66**, 353.
ω-Phenylnitroäthylen 376.
Phenylnitrosaminnatrium 526.
Phenylnitrosohydrazin 492, **493**, 502.
Phenyl-γ-oxybuttersäure 322, 323.
3-Phenyl-1-oxycrotonsäure 223.
Phenyl-α-oxycrotonsäurenitril 223, **545**.
Phenyloxynicotinsäureester 331.
Phenylparakonsäure 222, 320, **341**.
1-Phenyl-1-propen-3-al vgl. Zimmtaldehyd.
Phenylrosindulin 519.
Phoron 245.
Phosgen vgl. Chlorkohlenoxyd.
Phtalid 317, 544.
Phtalsäure 201, 318.
Phtalsäureanhydrid 317, 326, 518.
Pikrinsaures Natron 358.
Pimelinketon vgl. Ketohexamethylen.
n-Pimelinsäure 193, 197, **238**, 304; Ca-salz 238.
Pinacolin 112.
Pinacon 63, **112**, 167.
Pinaconhydrat 63, **112**.
Piperidin 529.
Platindoppelsalze vgl. bei den betreffenden Basen.
Polychromin vgl. Primulin.
Primulin 557, 559.
Propan 43.
Propanal vgl. Propionaldehyd.
Propandisäure vgl. Malonsäure.
Propanonsäure vgl. Brenztraubensäure.
1-Propen-3-al vgl. Acroleïn.
Propenol vgl. Allylalkohol.
Propionaldehyd **132**, 136.
Propionaldehydammoniak 133.
Propionondicarbonsäure vgl. Acetondiessigsäure.
Propionsäure 133, 167, 214; Chlorid vgl. Propionylchlorid.
Propionylchlorid 166, **268**.
Propionylpropionsäurechlorid 166.
Propylaldehyd vgl. Propionaldehyd.
n-Propylalkohol 49, 358; roh 132.
Propylcarbinol (inactiv) 100.
n-Propylenbromid vgl. Trimethylenbromid.
Propylenbromid (gewöhnlich) 46.
n-Propyljodid 43, **49**.
i-Propyljodid 48.
n-Propylnitrat 358.
Propylwasserstoff vgl. Propan.
Pseudoverbindungen vgl. ψ-Verbindungen.
Pulvinsäure 325, **342**; Ag-salz 343.
Pulvinsäuredilacton **324**, 342, 547; Rückstände 343.
Pyrazin 476.
Pyrazindicarbonsäure 505.
Pyrocinchonsäure (Salze) 277.
Pyrocinchonsäureanhydrid 275.
Pyrrol 436.

Q.

Quecksilberverbindung des Vinylalkohols 121.

R.

Rechtscamphersäure vgl. Camphersäure.
Resorcin 110, 117.
Rhodanammonium 412, 462.
Ricinusöl 239.
p-Rosanilin 90.
Rosanilinacetat 121.

S.

Salicylsäure 248, 303, 348, 371.
Salzsäureglycolester vgl. Aethylenchlorhydrin.

Scatol 133.
Schwefeläther vgl. Aethyläther.
Schwefelkohlenstoff 462.
Sonnengelb vgl. Azoxystilbendisulfosaures Natron.
Spiritus vini, absoluter, vgl. Aethylalkohol.
Stärke 282.
Steinkohlentheerchinolin 509, 510.
Stickstoffsilber 501.
Stickwasserstoffsäure 500; Phenylester vgl. Diazobenzolimid.
Stilben 558.
Suberon 195.
Succinchlorimid 436.
Succinimid 435, 436.
Succinylbernsteinsäurediäthylester 190, 296, **302**.
Sulfanilsäure 470, 562, **565**.
Sulfat des Diamids vgl. Hydrazinsulfat.
Sulfodiessigsäure 551.
Sulfosuccinyl 549.
Sulphin vgl. Primulin.
Sumpfgas vgl. Methan.

T.

Terebinsäure 313, **333**; Rückstände 276, 313.
Terephtalsäure 334.
Terpenhydrat vgl. Terpineol.
Terpentinöl 333.
Terpilenol vgl. Terpineol.
Terpinen 103.
Terpineol 30, 80, **102**.
Terpinhydrat 102, **116**.
Terpinolen 103.
Terpinum hydratum vgl. Terpinhydrat.
Tetraäthylammoniumbromid 403.
Tetraäthylammoniumhydroxyd **403**, 417.
1-2-5-6-Tetrabromhexan vgl. Diallyltetrabromid.
Tetrabromkohlenstoff 30.
Tetrabrommethan vgl. Tetrabromkohlenstoff.
Tetrachlorchinon vgl. Chloranil.
Tetrachlorindigo 145.
Tetrachlorkohlenstoff 32, 266.
Tetrahydrobenzoësäure 217.
Tetrahydronaphtylphenol 80, **105**.
Tetrajodäthen vgl. Perjodäthylen.
Tetrajodäthylen vgl. Perjodäthylen.
Tetrajodkohlenstoff 32.
Tetrajodmethan vgl. Tetrajodkohlenstoff.
Tetramethyläthylen **54**, 64.
Tetramethyläthylenbromid 54, **63**, 112.
Tetramethyläthylenglycol vgl. Pinacon.
Tetramethylammoniumbromid 401.
Tetramethylammoniumhydroxyd **400**, 411.
Tetramethyldiamidodiphenylmethan 125.
Tetramethylolmethan vgl. Penta-Erythrit.
Tetranitrohexan 53.
Tetraoxybernsteinsäureester 293.
Tetraoxydiphenylmethan 117.
s-Tetraoxypentan vgl. Penta-Erythrit.
Tetrazol-azo-β-Naphtylamin 522.
Tetrazostilbendisulfosäure 583.
Theerchinolin 509, 510.
γ-Thiobenzaldehyd 558.
Thiochromogen vgl. Primulin.
Thiodiglycolsäure 550.
Thioflavin S 558.
Thioflavin T 557.
Thiophen 548.
Thiotolen vgl. β-Methylthiophen.
Tiglinaldehyd 135.
Tiglinsäure 214.
o-Tolidin 454.
Tolubenzylamin 543.
Toluchinon 113, **195**.
Toluhydrochinon 113.
o-Toluidin 70, 195, **420**, 421, 440, 499.
m-Toluidin 422.
p-Toluidin 72, 100, **424**, 441, 529, 542, 556, 559; chemisch reines 423; Oxalat 421, 424.
p-Tolunitril 542.
Toluol **66**, 543; chemisch rein 66.
Toluol-p-diazopiperidid 68, **529**; HCl-salz 530.
Toluylverbindungen vgl. Tolylverbindg.
m-Tolylaldehyd 146.
m-Tolylendiamin, salzsaures 74.
m-Tolylsäure 148.
p-Tolylsäure 543.
Triacetylbenzol **185**, 346.
Triäthylamin 403, **416**; bromwasserstoffsaures 416.
Tribromanilin 565.
Tribromcampherphoron 199.
Tribromhydrin 46.
Tribrommethan vgl. Bromoform.
s-Tribrompropan (1-2-3-) vgl. Tribromhydrin.
Tri-i-butylen 50, **88**, 100.
Trichlornitromethan vgl. Chlorpikrin.
Trimesinsäure 79.
Trimethen vgl. Trimethylen.
Trimethyläthylen vgl. Amylen.
Trimethylamin 403, **411**; HCl-salz 400; Verbindung mit CS_2 412.
1-3-5-Trimethylbenzen vgl. Mesitylen.
s-Trimethylbenzol vgl. Mesitylen.
Trimethylcarbinol vgl. Butylalkohol, tertiärer.
2-4-4-Trimethyl-3-dimethoäthyl-2-penten vgl. Tri-i-butylen.
Trimethylen 42.

Trimethylenbromid 42, **45**, 304.
Trimethylenglycol 46.
Trimethylessigsäure 88.
Trimethyltricarballylsäure vgl. Camphoronsäure.
Trioxymethylen 123, **151**.
Triphenylmethan 89.
β-Trithiobenzaldehyd 558.

U.

Uvitinsäure 79.
i-Uvitinsäure vgl. Homophtalsäure.

V.

Valeriansäure 216.
Valerolacton 255, **310**, 323.
Valerolactoncarbonsäure 235, **331**.
Valerolactondicarbonsäure 276.
Vinylbromid 106.
Vulpinsäure 325.

W.

Weingeist vgl. Aethylalkohol.
Weingeist, salzsaurer, vgl. Chloräthy
Weinsäure 250.
Basisches Wismuthsalicylat 348.

X.

m-Xylol 146.

Z.

Zimmtaldehyd **148**, 545.
Zimmtöl 149.
Zimmtsäure 149, 377.
Zimmtsäureäthylester 300.
Zimmtsäuremethylketon vgl. Benzaceton.
Zuckersäure vgl. Oxalsäure.

Druckfehler.

Seite 96, Z. 14 von unten statt 5-Dichlor-1-propylalkohol lies s-Dichlor-i-propylalkohol.
Seite 223, Z. 5 von oben statt Phenyl-α-crotonsäurenitril lies Phenyl-α-oxycrotonsäurenitril.
Seite 374, Z. 12 von oben statt $C_6H_4ClNO_3$ lies $C_7H_4ClNO_3$.
Seite 385, Z. 6 von oben statt $C_6H_6N_3O_4Na_2$ lies $C_6H_6N_3O_4Na$.
Seite 464, Z. 1 von oben statt $C_9H_{12}O_3N_2$ lies $C_9H_{12}O_2N_2$.
Seite 527, Z. 1 von oben statt 234,6 lies 233,6.
Seite 566, Z. 1 von oben statt $C_8H_{12}N_2S_2O_2$ statt $C_8H_{12}N_2S_2O_3$.

35
C31 Bender, Adolph.
B45 Chemische Präparaten-
v.2 kunde. Organische
1894 Praparate. 41766

NAME DATE DUE